

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-510037

(P2004-510037A)

(43) 公表日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 4/646

C08F 10/00

F I

C08F 4/646

C08F 10/00 510

テーマコード (参考)

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2002-531224 (P2002-531224)	(71) 出願人	591001798 ビービー ケミカルズ リミテッド BP CHEMICALS LIMITED
(86) (22) 出願日	平成13年8月21日 (2001.8.21)		
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月25日 (2003.3.25)		
(86) 国際出願番号	PCT/GB2001/003751		
(87) 国際公開番号	W02002/026842		
(87) 国際公開日	平成14年4月4日 (2002.4.4)		
(31) 優先権主張番号	60/235, 521	(74) 代理人	100064012 弁理士 浜田 治雄
(32) 優先日	平成12年9月26日 (2000.9.26)	(72) 発明者	ニーザマー, デイビッド, リード アメリカ合衆国、ミシガン 48642、 ミッドランド、ホイップーアウィル ホロ ー 2607
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 支持触媒系

(57) 【要約】

付加重合性モノマーの重合に有用な支持触媒組成物、その作成方法およびこれを用いる重合プロセスにつき開示し、前記組成物は：(1) 支持体と、(2) 1種もしくはそれ以上の遷移金属錯体と、(3) 1種もしくはそれ以上の非イオン型ルイス酸活性化剤と、(4) 1種もしくはそれ以上の非プロトン性ルイス塩基改質剤とで構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 支持体と、(2) 1種もしくはそれ以上の遷移金属錯体と、(3) 1種もしくはそれ以上の非イオン型ルイス酸活性化剤と、(4) 1種もしくはそれ以上の非プロトン性ルイス塩基改質剤とからなることを特徴とする支持触媒組成物。

【請求項 2】

遷移金属錯体が第3～10族もしくはランタニド族の金属および1種もしくはそれ以上の有機リガンド基からなり；

非イオン型ルイス酸活性化剤が式：



[式中、 M^1 は硼素もしくはアルミニウムであり；

Kはアニオン性リガンド基であり；

nおよびkは電荷バランスを与えるよう選択さる]

に相当し；

非プロトン性ルイス塩基改質剤が式 $R_w A$ [式中Aは窒素、燐、酸素もしくは硫黄から選択される異原子であり、wは酸素および硫黄につき2であると共に窒素および燐につき3であり、Rは1～20個の炭素原子を有する線状、分枝鎖もしくは環式のヒドロカルビル基であり、必要に応じ2個のR基は一緒になってその二価誘導基を形成することができる]

を有する請求項1に記載の支持触媒組成物。

【請求項 3】

非プロトン性ルイス塩基改質剤および非イオン型ルイス酸活性化剤が別の工程で組み合わせられ、触媒成分の残部を別の物質として組み合わせる請求項2に記載の支持触媒組成物。

【請求項 4】

支持体が熱脱水された無機酸化物材料であり、ヒドロキシル基の少なくとも1部が官能化剤により官能化されて、たとえばフーリエ変換赤外分光光度法により測定して0.0001～10ミリモル/無機酸化物材料1gの非官能化ヒドロキシル基のレベルをもたらず請求項2に記載の支持触媒組成物。

【請求項 5】

無機酸化物支持体が、アルミニウムトリアルキルとの反応により官能化されたシリカである請求項4に記載の支持触媒組成物。

【請求項 6】

非イオン型ルイス酸活性化剤がトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素またはトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムである請求項1～5のいずれか一項に記載の支持触媒組成物。

【請求項 7】

非プロトン性ルイス塩基改質剤が三置換アミンもしくはホスフィンである請求項1～5のいずれか一項に記載の支持触媒組成物。

【請求項 8】

非プロトン性ルイス塩基改質剤がトリアルキルアミンである請求項7に記載の支持触媒組成物。

【請求項 9】

非プロトン性ルイス塩基改質剤が窒素、酸素もしくは硫黄原子を含有する環式化合物である請求項1～6のいずれか一項に記載の支持触媒組成物。

【請求項 10】

非プロトン性ルイス塩基改質剤がジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、トリエチルアミン、ジエチルフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、キヌクリジン、メチルピロリジン、メチルピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェンもしくはピリジンである請求項1～6のいずれか一項に記載の支持触媒組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

遷移金属化合物が少なくとも1個の - 結合アニオン性リガンド基および第4族金属を含有する請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の支持触媒系。

【請求項 1 2】

各 - 結合アニオン性リガンド基が独立してシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアンスラセニル、ヘキサヒドロアンスラセニルおよびデカヒドロアンスラセニル基、並びにそのC₁ - C₁₀ ヒドロカルビル置換誘導基よりなる群から選択される請求項 1 1 に記載の支持触媒系。

【請求項 1 3】

支持体と、1種もしくはそれ以上の遷移金属錯体と、1種もしくはそれ以上の非イオン型ルイス酸活性化剤と、1種もしくはそれ以上の非プロトン性ルイス塩基改質剤とを組み合わせる工程からなり、前記成分は全て請求項 1 に記載した通りであり、前記組み合わせを任意の順序で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の支持触媒組成物の製造方法。

【請求項 1 4】

1種もしくはそれ以上の非イオン型ルイス酸活性化剤と1種もしくはそれ以上の非プロトン性ルイス塩基改質剤とを、残余の成分の添加前に組み合わせる請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

1種もしくはそれ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の支持触媒組成物と接触させることを特徴とする付加重合プロセス。

【請求項 1 6】

1種もしくはそれ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で請求項 1 3 または 1 4 に記載の方法により作成しうる支持触媒組成物と接触させることを特徴とする付加重合プロセス。

【請求項 1 7】

スラリー相もしくは気相重合条件下で行う請求項 1 5 に記載の付加重合プロセス。

【請求項 1 8】

スラリー相もしくは気相重合条件下で行う請求項 1 6 に記載の付加重合プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、付加重合性モノマーの重合に有用な支持触媒に関するものである。より詳細には、本発明は支持体と、1種もしくはそれ以上の遷移金属錯体と、ルイス酸活性化剤と改質剤とからなる支持触媒に関するものである。さらに本発明は、付加重合性モノマーの重合における、特にオレフィン重合プロセスにおけるこの種の支持触媒の使用に関するものである。

【0002】

(背景技術)

オレフィン重合プロセスにて使用するための数種の支持触媒が当業界にて従来開示されている。国際公開第91/09882号パンフレット(特許文献1)は、(i)プロトンと反応しうる少なくとも1種のリガンドを含有したビス(シクロペンタジエニル)金属化合物と、(ii)プロトンを供与しうるカチオンおよび金属化合物と活性化剤成分との反応の結果として形成される金属カチオンを安定化させうる嵩高不安定アニオンからなる活性化剤成分と、(iii)触媒支持材料とを組み合わせることで作成される支持触媒を記載している。支持材料は熱的もしくは化学的脱水処理にかけることができる。幾つかの例においては、トリエチルアルミニウムをこの目的で添加する。国際公開第91/09882号パンフレットに報告された前記支持触媒の使用により形成されるポリマーの最大嵩密度は0.17 g/cm³ である。報告された触媒効率は産業用途につき充分ではない。

【0003】

10

20

30

40

50

国際公開第94/03506号パンフレット(特許文献2)は、(i)モノシクロペンタジエニル金属化合物と、(ii)前記金属化合物に含有された少なくとも1種のリガンドと不可逆的に反応するカチオンおよびアニオン(このアニオンは化学的に安定な非親核性のアニオン性錯体である)からなる活性化剤成分と、(iii)触媒支持材料とを組み合わせることで作成される支持イオン型触媒を記載している。必要に応じ、支持イオン型触媒はオレフィンモノマーと重合することができる。さらに、支持材料を、加水分解性有機添加剤、好ましくはたとえばトリエチルアルミニウムのような第13族アルキル化合物で処理することもできる。この引例は、気相重合プロセスにおけるこの種の支持イオン型触媒の使用をも教示している。残念なことに、国際公開第94/03506号パンフレットで得られる触媒効率も同様に産業用途には不十分である。

10

【0004】

米国特許第5,807,938号明細書(特許文献3)は、第4族遷移金属化合物と、有機金属化合物と、キャリアおよび第4族遷移金属化合物を活性化させるイオン化されたイオン型化合物からなる固体触媒成分とを接触させて得られる触媒を開示しており、ここでイオン化されたイオン型化合物はキャリアの表面に固定されたカチオン型成分およびアニオン型成分を有する。触媒系を作成するための報告されたプロセスは、除去困難である無機塩を発生する。

【0005】

米国特許第5,721,183号明細書(特許文献4)は、第4族金属錯体およびトリス(有機)ボラン化合物と非第三アミンもしくは非第三ホスフィン化合物とのアダクトからなる付加重合触媒を開示している。米国特許第5,296,433号明細書(特許文献5)は、たとえば水、アルコール、メルカプタン、シラノールおよびオキシムのような化合物と錯体化したトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの使用をオレフィンの重合における遷移金属錯体のための触媒活性化剤として開示している。国際公開第99/64476号パンフレット(特許文献6)は、遷移金属錯体とルイス酸-塩基錯体とから形成された触媒を用いたオレフィンの重合を介するポリオレフィンの製造を開示しており、ここでは少なくとも1種のハロゲン化アリールリガンドを有するアルミニウムもしくは硼素化合物であると共にルイス塩基はアミンもしくはエーテル化合物であり、組み合わせはトリ-n-アルキルアルミニウムの存在下に行われる。

20

【0006】

オレフィンポリマーを良好な触媒効率にて製造しうるような支持触媒およびこれを用いる重合プロセスを提供することが望ましい。さらに、スラリー相もしくは気相重合プロセスにて使用するのに適すると共に、縮合モノマーもしくは希釈剤の存在により比較的影響を受けない、この種の支持触媒を提供することも望ましい。さらに、維持された均一重合速度を示して、重合にわたり一層大きい制御を可能にする支持触媒を提供することも望ましい。

30

【0007】

【特許文献1】

国際公開第91/09882号パンフレット

【特許文献2】

国際公開第94/03506号パンフレット

【特許文献3】

米国特許第5,807,938号明細書

【特許文献4】

米国特許第5,721,183号明細書

【特許文献5】

米国特許第5,296,433号明細書

【特許文献6】

国際公開第99/64476号パンフレット

【0008】

40

50

(発明の概要)

本発明は、(1)支持体と、(2)1種もしくはそれ以上の遷移金属錯体と、(3)1種もしくはそれ以上の非イオン型ルイス酸活性化剤と、(4)1種もしくはそれ以上の非プロトン性ルイス塩基改質剤とからなる改良支持触媒組成物を提供する。

【0009】

さらに本発明によれば前記支持触媒組成物の製造方法も提供され、この方法は前記支持体と、1種もしくはそれ以上の遷移金属錯体と、1種もしくはそれ以上のルイス酸活性化剤と、1種もしくはそれ以上の非プロトン性ルイス塩基改質剤とを任意の順序もしくは組み合わせで組み合わせる工程からなり、これにより付加重合性モノマーの重合につき有用な支持触媒組成物を作成する。

10

【0010】

最後に本発明は、付加重合性モノマープロセス、特にオレフィン重合プロセス、殊に気相オレフィン重合プロセスをも提供し、前記支持触媒組成物または前記方法により作成された組成物を用いることを特徴とする。

【0011】

本発明は非プロトン性ルイス塩基改質剤がルイス酸活性化剤との或いは活性化剤と遷移金属錯体との相互作用から生ずる組み合わせとの相互作用に積極的作用を有するという知見に基づいている。特に、気相重合条件下で本発明の支持触媒は、たとえば局部的過熱および重合活性の損失を減少させるような減少した初期重合速度を示す。従って、得られる支持触媒は望ましい長い触媒寿命と良好な生産性とを有する。

20

【0012】

(発明の詳細)

所定族に属する元素もしくは金属に関しここに挙げた例は、CRCプレス・インコーポレイテッド(1999)により出版およびコピーライトされた元素周期律表を引用する。族に関する全ての引例は、これらの族に番号付けするためのIUPACシステムを用いて元素周期律表に反映された族を意味する。

【0013】

ここで成分(1)として使用するのに適する支持体は、好ましくは固体微粒子材料を包含し、これらは支持触媒の所望の形成または重合プロセスにおけるその使用を阻害するような有害反応に対し不活性である。その例は無機酸化物、硼素化物または炭化物、並びに固体炭化水素もしくはシリコンポリマーを包含する。好適支持体はシリカ、アルミナ、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、粘土、チタニアおよびその混合物を包含する。好適支持体材料は、たとえばアルミナおよびシリカのような無機酸化物である。最も好適な支持体材料はシリカである。支持体材料は粒状、凝集、ペレット化もしくは他の任意の物理的形態とすることができる。

30

【0014】

一層好ましくは、支持体は1つもしくはそれ以上の物理的もしくは化学的技術により処理されて、支持触媒の形成もしくは使用に際し生ずることが望ましいその後の反応を阻害するような反応性物質のレベルを減少させ、或いは触媒支持体に所望の官能性を付与する。物理的に処理された、たとえば特に減圧下または不活性雰囲気下で熱的に脱水された支持体を、ここでは「処理支持体」と称する。化学的に改質された支持体は、ここでは「官能化支持体」と称する。

40

【0015】

成分(1)として使用する最も好適な支持体材料は、処理および官能化された無機酸化物、特に処理および官能化された珪素およびアルミニウムの酸化物を包含する。最も好適な支持体材料は、熱脱水化により処理されると共に有機金属もしくは有機メタロイド化合物との反応により官能化されたシリカである。

【0016】

本発明の支持体材料は好ましくはB.E.T.法を用いる窒素ポロシメトリーにより測定して $10 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する。窒

50

素吸着により測定して気孔容積は有利には $0.1 \sim 3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。平均粒子寸法は用途に依存し、典型的には $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ である。

【0017】

好適な熱脱水処理（焼成）は $150 \sim 900$ 、好ましくは $200 \sim 850$ の温度にて 10 分間 ~ 50 時間にわたり行われる。熱脱水の後、残留ヒドロキシル基は無機酸化物上に留まりうる。望ましくは残留ヒドロキシル基の少なくとも 1 部を 1 種もしくはそれ以上の前記化学的官能化剤との反応により官能化させて、 $0.0001 \sim 10$ ミリモル / g 、好ましくは 1.0 ミリモル / g 未満、より好ましくは 0.5 ミリモル / g 未満、特に好ましくは 0.1 ミリモル / g 未満の残留ヒドロキシル基のレベルを与えるようにする。残留ヒドロキシル官能性のレベルは、P. グリフィス & J. デ ハセス、ケミカルアナリシス、ウィリー・インターサイエンス（1986）、第544頁に開示されたフーリエ変換赤外分光光度法（DRIFTS IR）の技術により決定することができる。

10

【0018】

本発明の実施に際し用いられる官能化剤は、好ましくは支持体材料のヒドロキシル基または他の反応性官能基と反応しうる少なくとも 1 種のリガンドを有する。好適官能化剤は、金属が元素周期律表の第2族および第13 ~ 16 族（アルミニウムもしくはマグネシウム）から選択される金属ヒドロカルビルを包含し、たとえばトリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物が特に好適である。

20

【0019】

好適具体例においては、官能化剤と無機酸化物とを炭化水素希釈剤の存在下に接触させる。反応は $0 \sim 110$ 、好ましくは $20 \sim 50$ の温度にて行われる。一般に、残留ヒドロキシル官能性に基つき化学量論的当量もしくは過剰の官能化剤が使用される。残留ヒドロキシル官能性に対する官能化剤の好適比は $1 : 1 \sim 1.5 : 1$ である。無機酸化物材料 1 g 当たり使用される官能化剤の総量は $1 \sim 250$ ミリモル / g である。前記官能化反応の結果として、無機酸化物の残留ヒドロキシル官能性はたとえ既に充分低くなくても前記低レベルまで減少する。反応しなかった官能化剤は、好ましくはたとえば液体炭化水素での洗浄により支持体の表面から除去される。好ましくは支持体は、支持触媒系を製造する際の使用に先立ち充分乾燥される。

30

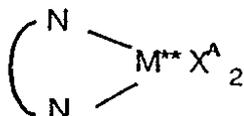
【0020】

ここで使用するための遷移金属錯体は 1 種もしくはそれ以上の第3 ~ 10 族もしくはランタニド族金属と、 1 種もしくはそれ以上の有機リガンド基とで構成される。好適金属錯体は非局在電子、好ましくは非局在化 - 電子および第4族金属により金属に結合したリガンド基を含むものである。

【0021】

上記助触媒と組み合わせて使用するのに適する金属錯体は、付加重合性化合物（特にオレフィン）を重合させるべく本発明の活性化剤により活性化させうる元素周期律表の第3 ~ 10 族における金属の錯体を包含する。その例は第10族ジイミン誘導体であって、式

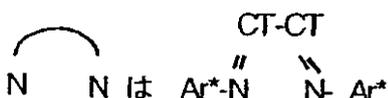
【化1】



40

[式中、

【化2】



50

であり、

M^{*} は Ni (I I) もしくは Pd (H) であり；

X^A はハロ、ヒドロカルビルもしくはヒドロカルビルオキシであり；

Ar^* はアリール基、特に 2, 6 - ジイソプロピルフェニルもしくはフェニルであり；

CT - CT は 1, 2 - エタンジイル、2, 3 - ブタンジイルであるか或いは 2 個の T 基が一緒に 1, 8 - ナフタンジイル基である融合環系を形成する]

に対応する。

【 0 0 2 2 】

上記と同様な錯体は M . ブルックハルト等、ジャーナル・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第 1 1 8 巻、第 2 6 7 ~ 2 6 8 頁 (1 9 9 6) およびジャーナル・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第 1 1 7 巻、第 6 4 1 4 ~ 6 4 1 5 頁 (1 9 9 5) に開示され、特に - オレフィンの重合のため単独で或いはたとえば塩化ビニル、アルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートのような極性モノマーと組み合わせて活性重合触媒を形成するのに適すると開示されている。

10

【 0 0 2 3 】

追加錯体は第 3 族、第 4 族もしくはランタニド族の 1 ~ 3 個の - 結合アニオン性リガンド基を含有する金属の誘導体を包含し、前記リガンド基は環式もしくは非環式の非局在化 - 結合アニオン性リガンド基とすることができる。この種の - 結合アニオン性リガンド基の例は共役もしくは非共役、環式もしくは非環式のジエニル基、アリル基、ボラタベンゼン基およびホスホール基である。「 - 結合」という用語は、リガンド基が非局在化 - 結合からの電子の共有により遷移金属に結合されることを意味する。

20

【 0 0 2 4 】

非局在化 - 結合基における各原子は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルスルフィド、トリヒドロカルビルシロキシ、ジヒドロカルビルアミノおよびヒドロカルビル置換メタロイド基よりなる群から選択される基で置換することができ、ここでメタロイドは元素周期律表の第 1 4 族から選択され、この種のヒドロカルビル - 、ハロヒドロカルビル - 、ヒドロカルビルオキシ - 、ヒドロカルビルスルフィド - 、トリヒドロカルビルシロキシ - 、ジヒドロカルビルアミノ - もしくはヒドロカルビル - 置換メタロイド基はさらに第 1 5 族もしくは第 1 6 族の異原子を含有する成分で置換される。「ヒドロカルビル」という用語には C_{1-20} 直鎖、分枝鎖および環式のアルキル基、 C_{6-20} 芳香族基、 C_{7-20} アルキル置換芳香族基および C_{7-20} アリル置換アルキル基が包含される。さらに 2 種もしくはそれ以上のこの種の基は互いに融合環系を形成することもでき、これは部分的または完全に水素化された融合環系を包含し、或いはこれらは金属と共にメタロサイクルを形成することもできる。適するヒドロカルビル置換有機メタロイド基は第 1 4 族元素のモノ - 、ジ - およびトリ - 置換有機メタロイド基を包含し、ここでヒドロカルビル基のそれぞれは 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する。適するヒドロカルビル置換有機メタロイド基の例はトリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミルおよびトリメチルゲルミル基を包含する。第 1 5 もしくは 1 6 族異原子含有成分の例はアミン、ホスフィン、エーテルもしくはチオエーテル成分またはその二価誘導体、たとえばアミド、ホスフィド、エーテルもしくはチオエーテル基を包含し、これらは遷移金属もしくはランタニド金属に結合すると共にヒドロカルビル基またはヒドロカルビル置換メタロイド含有基に結合する。

30

40

【 0 0 2 5 】

適するアニオン性の非局在化 - 結合基の例はシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアンスラセニル、ヘキサヒドロアンスラセニル、デカヒドロアンスラセニル基、ホスホールおよびボラタベンゼン基、並びに C_{1-10} ヒドロカルビル置換、 C_{1-10} ヒドロカルビルオキシ置換、ジ (C_{1-10} ヒドロカルビル) アミノ - 置換、トリ (C_{1-10} ヒドロカルビル) シロキシもしくは

50

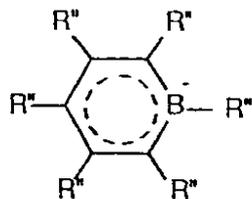
はトリ(C₁₋₁₀ヒドロカルビル)シリル置換誘導体を包含する。好適なアニオン性非局在化 - 結合基はシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシリルシクロペンタジエニル、インデニル、2,3-ジメチルインデニル、フルオレニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニルおよびテトラヒドロインデニルを包含する。

【0026】

ボラタベンゼンは、ベンゼンに対し硼素含有同族体であるアニオン性リガンドである。これらはG.ヘルベリッヒ等、オルガノメタリックス(1995)、第14巻、第1471-480頁に記載されたように当業界にて従来公知である。好適ボラタベンゼンは式：

10

【化3】



[式中、R はヒドロカルビル、シリルもしくはゲルミルよりなる群から選択され、前記R は20個までの非水素原子を有する]

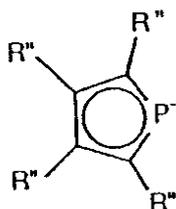
20

に対応する。この種の非局在化 - 結合基の二価誘導体を伴う錯体において、その1個の原子は共有結合または共有結合した二価の基により錯体の他の原子に結合されて架橋系を形成する。

【0027】

ホスホールは、シクロペンタジエニル基に対し燐含有同族体であるアニオン性リガンドである。これらは国際公開第98/50392号パンフレットなどに記載されたように当業界にて従来公知である。好適ホスホールリガンドは式：

【化4】



30

[式中、R は上記の意味を有する]

に対応する。

【0028】

本発明の触媒に使用するのに適する金属錯体は、ランタニド族を包含するが好ましくは第3族、第4族もしくはランタニド族の金属を包含する任意の遷移金属の誘導体とすることができ、これら金属は+2、+3もしくは+4のフォーマル酸化状態であって上記要件に合致する。好適化合物は、環式もしくは非環式の非局在化 - 結合アニオン性リガンド基としうる1~3個の - 結合アニオン性リガンド基を含有する金属錯体(メタロセン)を包含する。この種の - 結合アニオン性リガンド基の例は共役もしくは非共役、環式もしくは非環式のジエニル基およびアリル基である。「 - 結合」という用語は、リガンド基が - 結合に存在する非局在化電子により遷移金属に結合することを意味する。

40

【0029】

式：

$L^* \text{---} M \text{---} X_m \text{---} X_q$ またはそのダイマーに対応する金属錯体が一層好適であり、ここでL* はアニオン性の非局在化 - 結合基であって、水素を算入しない50個まで

50

レンアミノ、シリル、トリヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルオキシ、ゲルミル、シアノ、ハロおよびその組み合わせよりなる群から選択され、前記 R³ は水素を算入しない 20 個までの原子を有し、或いは隣接 R³ 基は一緒になって二価の誘導体を形成することにより融合環系を形成し；

X[#] は独立してそれぞれ水素を算入しない 40 個までの原子のアニオン性リガンド基であり、或いは 2 個の X[#] 基は一緒になって水素を算入しない 40 個までの原子の二価アニオン性リガンド基を形成し、或いは一緒になって 4 ~ 30 個の水素を算入しない原子を有する共役ジエンであって M[#] との 錯体を形成し、ここで M[#] は + 2 フォーマル酸化状態であり；

(E^{*} R^{*}₂)_x は上記の意味を有する。

10

【0033】

上記金属錯体は、立体規制性分子構造を有するポリマーの製造に特に適している。この種の能力にて、錯体は C₂ シンメトリーを有し或いはキラル立体剛性構造を有することが好ましい。第 1 の種類の例は、たとえば 1 個のシクロペンタジエニル基および 1 個のフルオレニル基のような異なる非局在化 π 結合系を有する化合物である。Ti(IV) もしくは Zr(IV) に基づく同様な系が、シンジオタクチックオレフィンポリマーの製造につきエウエン等、ジャーナル・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第 110 巻、第 6255 ~ 6256 頁 (1980) に開示されている。キラル構造の例はビス - インデニル錯体を包含する。Ti(IV) もしくは Zr(IV) に基づく同様な系が、アイソタクチックオレフィンポリマーの製造につきワイルド等、ジャーナル・オルガノメタリック・ケミストリー、第 232 巻、第 233 ~ 47 頁 (1982) に開示されている。

20

【0034】

2 個の π 結合基を含有する架橋リガンドの例は次の通りである：

(ジメチルシリル - ビス - シクロペンタジエニル)、

(ジメチルシリル - ビス - メチルシクロペンタジエニル)、

(ジメチルシリル - ビス - エチルシクロペンタジエニル)、

(ジメチルシリル - ビス - t - ブチルシクロペンタジエニル)、

(ジメチルシリル - ビス - テトラメチルシクロペンタジエニル)、

(ジメチルシリル - ビス - インデニル)、

(ジメチルシリル - ビス - テトラヒドロインデニル)、

30

(ジメチルシリル - ビス - フルオレニル)、

(ジメチルシリル - ビス - テトラヒドロフルオレニル)、

(ジメチルシリル - ビス - 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)、

(ジメチルシリル - ビス - 2 - メチルインデニル)、

(ジメチルシリル - シクロペンタジエニル - フルオレニル)、

(1, 1, 2, 2 - テトラメチル - 1, 2 - ジシリル - ビス - シクロペンタジエニル)、

(1, 2 - ビス (シクロペンタジエニル) エタン、および

(イソプロピリデン - シクロペンタジエニル - フルオレニル)。

【0035】

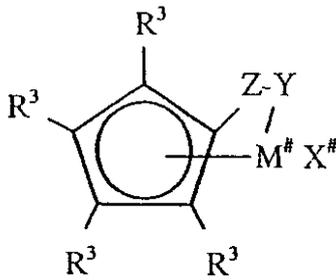
好適 X[#] 基はハイドライド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロヒドロカルビル、ハロシリル、シリルヒドロカルビルおよびアミノヒドロカルビル基から選択され、或いは 2 個の X[#] 基は一緒になって共役ジエンの二価の誘導基を形成し、或いは一緒になって中性 π 結合共役ジエンを形成する。特に好適な X[#] 基は C_{1 - 20} ヒドロカルビル基である。

40

【0036】

本発明により使用される好適種類のこの種の第 4 族金属は配位錯体は式：

【化 6】



に対応し、ここで $M^{\#}$ 、 $X^{\#}$ および R^3 は上記の意味を有し、

Y は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*$ 、 $-PR^*$ であり、

Z は SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ 、 BNR^*_2 もしくは GeR^*_2 (ここで R^* は上記の意味を有する) である。

【0037】

本発明の実施にて用いる第4族金属錯体の例は次の化合物を包含する：

シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、

シクロペンタジエニルチタニウムトリエチル、

シクロペンタジエニルチタニウムトリイソプロピル、

シクロペンタジエニルチタニウムトリフェニル、

シクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、

シクロペンタジエニルチタニウム - 2, 4 - ジメチルペンタジエニル、

シクロペンタジエニルチタニウムジメチルメトキシド、

シクロペンタジエニルチタニウムジメチルクロライド、

ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、

インデニルチタニウムトリメチル、

インデニルチタニウムトリエチル、

インデニルチタニウムトリプロピル、

インデニルチタニウムトリフェニル、

テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、

ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリイソプロピル、

ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、

ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムジメチルメトキシド、

(⁵-2, 4 - ジメチル - 1, 3 - ペンタジエニル) チタニウムトリメチル、

オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、

テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、

テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、

(1, 1 - ジメチル - 2, 3, 4, 9, 10 - (-1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロナフタレニル) チタニウムトリメチル、

(1, 1, 2, 3 - テトラメチル - 2, 3, 4, 9, 10 - (-1, 4, 5, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロナフタレニル) チタニウムトリメチル、

(*t*-ブチルアミド)(テトラメチル - ⁵-シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタニウムジメチル、

(*t*-ブチルアミド)(テトラメチル - ⁵-シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイルチタニウムジメチル、

(*t*-ブチルアミド)(ヘキサメチル - ⁵-インデニル)ジメチルシランチタニウムジメチル、

(*t*-ブチルアミド)(テトラメチル - ⁵-シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタニウム (III) 2 - (ジメチルアミノ)ベンジル；

(*t*-ブチルアミド)(テトラメチル - ⁵-シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタニウム (III) アリル、

10

20

30

40

50

(t - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチルシランチ
 タニウム (I I) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 - メチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I I) 1 ,
 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 - メチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I V) 1 ,
 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 , 3 - ジメチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I I
) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 , 3 - ジメチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I V
) 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 , 3 - ジメチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I I
) 1 , 3 - ペンタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 - メチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I I) 1 ,
 3 - ペンタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 - メチルインデニル) ジメチルシランチタニウム (I V) ジメ
 チル、
 (t - ブチルアミド) (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジメチルシランチタニウ
 ム (I I) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチルシランチ
 タニウム (I V) 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチルシランチ
 タニウム (I I) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (t - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチルシランチ
 タニウム (I I) 2 , 4 - ヘキサジエン、
 1 , 5 - (t - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチル
 シランチタニウム (I I) 3 - メチル - 1 , 3 - ペンタジエン、
 (t - ブチルアミド) (4 , 4 - ジメチル - 1 - シクロヘキサジエニル) ジメチルシラン
 チタニウムジメチル、
 (t - ブチルアミド) (1 , 1 - ジメチル - 2 , 3 , 4 , 9 , 10 - (1 , 4 , 5 , 6 ,
 7 , 8 - ヘキサヒドロナフタレン - 4 - イル) ジメチルシランチタニウムジメチル、
 (t - ブチルアミド) (1 , 1 , 2 , 3 - テトラメチル - 2 , 3 , 4 , 9 , 10 - (
 - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロナフタレン - 4 - イル) ジメチルシランチタニ
 ウムジメチル、
 (t - ブチルアミド) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルシランチタニウム
 1 , 3 - ペンタジエン、
 (t - ブチルアミド) (3 - (N - ピロリジニル) インデン - 1 - イル) ジメチルシラン
 チタニウム 1 , 3 - ペンタジエン、
 (t - ブチルアミド) (2 - メチル - s - インダセン - 1 - イル) ジメチルシランチタニ
 ウム 1 , 3 - ペンタジエン、および
 (t - ブチルアミド) (3 , 4 - シクロペンタフェナンスレン - 2 - イル) ジメチルシラ
 ンチタニウム 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン。

10

20

30

40

【 0 0 3 8 】

簡単にするため例示金属化合物の上記リストはチタニウムの使用を挙げたが、この例示リ
 ストはさらに金属が他の任意の第 4 族金属である全ての対応具体例を包含する。さらに、
 本発明による支持触媒組成物の作成にて有用である他の金属化合物、特に他の第 4 族金属
 を含有する化合物は当業者に明らかであろう。

【 0 0 3 9 】

本発明にて使用するのに適する架橋錯体を包含するビス (L *) 含有錯体は次の化合物を
 包含する：

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、

50

ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジエチル、
 ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジイソプロピル、
 ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジフェニル、
 ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジベンジル、
 ビスシクロペンタジエニルジルコニウム - ジアリル、
 ビスシクロペンタジエニルジルコニウムメチルメトキシド、
 ビスペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、
 ビスインデニルジルコニウムジメチル、
 インデニルフルオレニルジルコニウムジエチル、
 ビスインデニルジルコニウムメチル (2 - (ジメチルアミノ) ベンジル)、
 ビスインデニルジルコニウムメチルトリメチルシリル、
 ビステトラヒドロインデニルジルコニウムビス (トリメチルシリルメチル) 、
 ビスペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジイソプロピル、
 ビスペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジベンジル、
 ビスペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムメチルメトキシド、
 (ジメチルシリル - ビス - シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
 (ジメチルシリル - ビス - テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジアリル、
 (メチレン - ビス - テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (2 - (ジメチルアミノ) ベンジル) 、
 (ジメチルシリル - ビス - 2 - メチルインデニル) ジルコニウムジメチル、
 (ジメチルシリル - ビス - 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル
 、
 (ジメチルシリル - ビス - 2 - メチルインデニル) ジルコニウム - 1 , 4 - ジフェニル -
 1 , 3 - ブタジエン、
 (ジメチルシリル - ビス - 2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウム (I I)
 - 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (ジメチルシリル - ビス - テトラヒドロインデニル) ジルコニウム (I I) - 1 , 4 - ジ
 フェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (ジメチルシリル - ビス - テトラヒドロフルオレニル) ジルコニウムビス (トリメチルシ
 リルメチル) 、
 (イソプロピリデン) (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジベンジ
 ル、および
 (ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニルフルオレニル) ジルコニウムジメチ
 ル。

【 0 0 4 0 】

簡単にするため例示金属化合物の上記リストはジルコニウムもしくはハフニウムの使用を
 挙げたが、この例示リストはさらに金属が他の任意の第 4 族金属である全ての対応具体例
 を包含する。さらに、本発明による支持触媒組成物の作成にて有用である他の金属化合物
 、特に他の第 4 族金属を含有する化合物は当業者に明らかであろう。

【 0 0 4 1 】

本発明による支持触媒組成物の作成にて有用である他の金属化合物、特に他の第 4 族金属
 を含有する化合物は当業者に明らかであろう。

【 0 0 4 2 】

本発明で成分 (3) として用いられる非イオン型ルイス酸活性化剤は好ましくは下式に対
 応し、或いは式に対応する 1 種もしくはそれ以上の化合物を包含する：



[式中、 M^1 は硼素もしくはアルミニウムであり；

K はアニオン型リガンド基であり；

n および k は電荷バランスを与えるよう選択される]。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

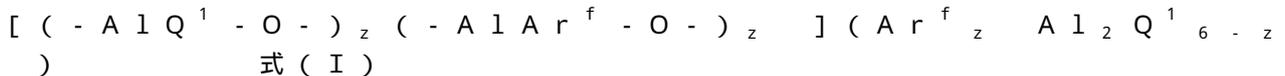
50

より好ましくはKは、水素を算入せずに40個までの原子を有するハロゲン化芳香族リガンドである。特に好ましくは非イオン型ルイス酸はトリ(フルオロアリアル)アルミニウムもしくはトリ(フルオロアリアル)硼素化合物、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムもしくはトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素であり、さらにこの種のトリ(フルオロアリアル)アルミニウム化合物もしくはトリ(フルオロアリアル)硼素と各アルキル基中に1~30個の炭素および各フルオロアリアルリガンド基に6~30個の炭素を有する1種もしくはそれ以上のトリアルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムオキシ、フルオロアリアルアルミノキシもしくはトリ(アルキル)硼素化合物との混合物もしくはアダクトである。

【0044】

10

ここで使用するための非イオン型ルイス酸の上記混合物もしくはアダクトの例は式：



[式中、 Q^1 は独立してそれぞれヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシもしくはジヒドロカルビルアミドから選択され、これは水素以外に1~30個の原子を有し；

Ar^f は6~30個の炭素原子を有する弗素化芳香族ヒドロカルビル成分であり；

z は1~50、好ましくは1.5~40、より好ましくは2~30の数であると共に成分 $(-AlQ^1-O-)$ は2~30の反復単位を有する環式もしくは線状オリゴマーであり；

20

z は1~50、好ましくは1.5~40、より好ましくは2~30の数であると共に成分 $(-AlQ^1-O-)$ は2~30の反復単位を有する環式もしくは線状オリゴマーであり；

z は0~6の数であり、成分 $(Ar^f)_z(Al)_2(Q^1)_{6-z}$ はトリ(フルオロアリアルアルミニウム)、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウム(ジアルキルアミド)、またはトリ(フルオロアリアルアルミニウム)とサブ理論量乃至スーパー理論量のトリアルキルアルミニウムとのアダクトのいずれかである]

に対応する組成物を包含する。

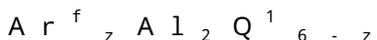
【0045】

30

成分 $(Ar^f)_z(Al)_2(Q^1)_{6-z}$ は個々の物質として或いは動的交換物質として存在することができる。すなわち、この種の成分はダイマー型もしくは他の多重中心物質の形態とすることができ、追加金属錯体との組み合わせ物で存在して部分的もしくは完全なりガンド交換生成物を与えることができる。この種の交換生成物は本質的に融剤性とすることができ、その濃度は化合物を安定化させる他の物質種類の時間、温度、溶液濃度および存在に依存し、さらなるリガンド交換を防止または遅延させる。好ましくは z は1~5、より好ましくは1~3である。

【0046】

上記種類の非イオン型ルイス酸はさらにアルミニウムオキシ物質の不存在下で本発明に使用するにも適する。従って、この種の化合物は式：



40

[式中、 Ar^f 、 Q^1 および z は上記の意味を有する]

に対応するアダクトである。

【0047】

ここで使用するのに好適な非イオン型ルイス酸は上記式(I)

[式中、 Q^1 は独立してそれぞれ C_{1-20} アルキルから選択され；

Ar^f は6~30個の炭素原子を有する弗素化芳香族ヒドロカルビル成分であり；

z は0より大かつ6未満の数であると共に、成分 $(Ar^f)_z(Al)_2(Q^1)_{6-z}$ はトリ(フルオロアリアルアルミニウム)とサブ理論量乃至スーパー理論量の各アルキル基に1~20個の炭素を有するトリアルキルアルミニウムとのアダクトである]

を有するものである。

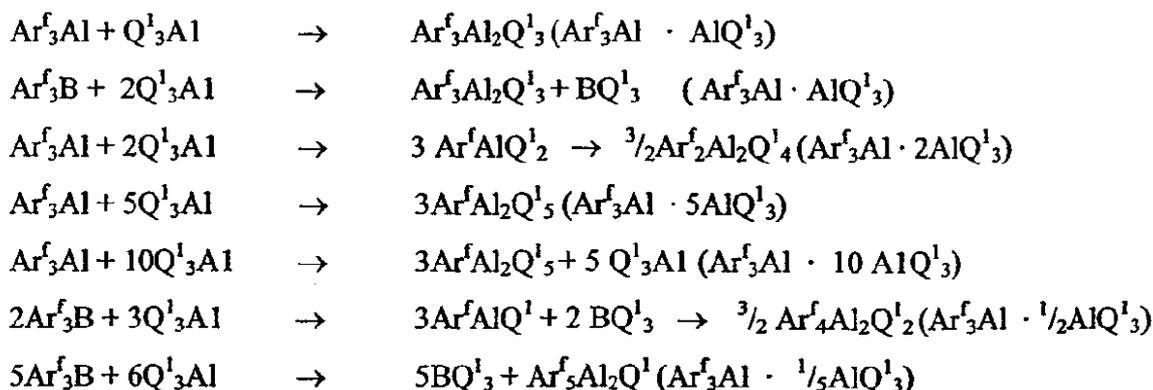
50

【0048】

非イオン型ルイス酸の上記混合物およびアダクトは、フルオロアリアルポラン（好ましくはトリス（ペンタフルオロフェニル）ポラン）と各ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシもしくはジヒドロカルビルアミド基に水素以外の20個までの原子を有する1種もしくはそれ以上のトリヒドロカルビルアルミニウム、ジヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシもしくはジヒドロカルビルアルミニウム（ジヒドロカルビル）アミドとの或いは米国特許第5,602,269号明細書に開示された条件に実質的に従う1種もしくはそれ以上のアルミノキシ化合物（たとえばアルモキサン）の混合物との反応により容易に作成することができる。一般に各種の試薬を炭化水素液中で或いは好ましくは単味で0~75の温度にて1分間~10日間にわたり単に接触させる。ここで使用する特定非イオン型アルミニウムルイス酸試薬の例、試薬比および得られる生成物を例示すれば次の通りである：

10

【化7】



20

【0049】

本発明に従い使用するのに好適な非イオン型ルイス酸は、 Ar^f がペンタフルオロフェニルであると共に Q^1 が C_{1-4} アルキルであるものである。本発明により使用される最も好適な非イオン型ルイス酸は、 Ar がペンタフルオロフェニルであると共に Q^1 がそれぞれメチル、イソプロピルもしくはイソブチルであるものである。極めて好適な非イオン型ルイス酸はトリス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウムもしくはトリス（ペンタフルオロフェニル）硼素である。

30

【0050】

本発明の支持触媒にて使用される非プロトン性ルイス塩基改質剤（成分（4））は好ましくは窒素、燐、酸素もしくは硫黄の完全 C_{1-20} ヒドロカルビル - もしくは C_{1-20} ハロヒドロカルビル置換の化合物、特に好ましくはトリ（ C_{1-6} ヒドロカルビル）置換窒素もしくは燐化合物である。必要に応じ、置換基の2個もしくはそれ以上は一緒になって二価のリガンド基を形成することができ、これにより環系を形成する。

【0051】

本発明に使用される好適非プロトン性ルイス塩基は一般式 R_wA を有し、ここでAは窒素、燐、酸素もしくは硫黄から選択される異原子であり、wは異原子の標準電荷であり、すなわち酸素および硫黄につき2であると共に窒素および燐につき3であり、Rは1~20個の炭素原子を有する線状、分枝鎖もしくは環式のヒドロカルビル基であり、必要に応じ2個のR基は一緒になってその二価の誘導体を形成することもできる。ヒドロカルビル基はアルキル、シクロアルキル、アリアル、アルカリール、アリアルアルキルもしくはアルケニルとすることができ、或いは2個の基は一緒になってアルカンジイル基とすることもできる。各置換基は異なる成分とすることができ、最も好適な非プロトン性ルイス塩基はジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、トリエチルアミン、ジエチルフェニルアミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、キヌクリジン、メチルピロリジン、メチルピペリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェンおよびピリジンである。

40

50

【0052】

好適、一層好適および特に好適な支持触媒の各成分の具体例は各種の成分の具体例の全て可能な組み合わせ物の完全開示をも構成することを意図し、各成分(1)~(4)の好適、一層好適および特に好適な具体例の特定組み合わせの完全開示を構成することを意図することが当業者には了解されよう。

【0053】

本発明による支持触媒組成物の実際の作成においては、触媒成分を任意の順序で組み合わせることができる。本発明の好適具体例においては、非イオン型ルイス酸活性化剤と非プロトン性ルイス塩基改質剤とを単一物質として別の工程で組み合わせ、次いでこの生成物と残余の触媒成分とを任意の順序で添加する。

10

【0054】

本発明の実施で使用される非イオン型ルイス酸：非プロトン性ルイス塩基のモル比は1：10~10：1の範囲で変化することができる。好ましくは2種の成分を当モル比にて使用する。一般に、支持触媒における活性化剤化合物のモル数と遷移金属錯体のモル数との比は0.5：1~2：1、好ましくは0.5：1~1.5：1、特に好ましくは0.75：1~1.25：1である。低過ぎる比において支持触媒は大して活性でなくなるのに対し、高過ぎる比にて触媒コストは比較的多量の活性化剤化合物を用いるので高価となる。一般に、得られる支持触媒における無機酸化物マトリックスに吸着される遷移金属錯体の量は好ましくは0.0005~20ミリモル/g、より好ましくは0.001~10ミリモル/gである。

20

【0055】

本発明の支持体は望ましくは無機酸化物1g当たり0.001~10ミリモルの遷移金属錯体、好ましくは0.01~1ミリモル/gの遷移金属錯体を含む。多過ぎる量の遷移金属錯体にて支持体は高価となる。低過ぎる量にて、得られる支持触媒の触媒効率は許容しえなくなる。

【0056】

本発明の支持体は、固体の単離された支持触媒として不活性条件下に貯蔵または船輸送することができる。さらに、たとえばアルカンもしくは芳香族炭化水素のような不活性希釈剤にスラリー化させることもできる。必要に応じ液体希釈剤の存在下に適する遷移金属化合物と接触させて本発明の支持触媒を発生させるべく使用することもできる。

30

【0057】

本発明のさらに好適な具体例において、支持体は物理的に処理されると共にトリアルキルアルミニウム-官能化されたシリカであり、非プロトン性ルイス塩基とをこれに添加した後、非イオン型ルイス酸活性化剤または遷移金属錯体のいずれかを添加する。触媒系の各成分は、スラリーを形成する脂肪族もしくは芳香族炭化水素のような適する液体希釈剤にて組み合わせることができる。作成するための温度、圧力および接触時間は臨界的でないが、一般に-20~150の範囲の温度、1Pa~10,000MPaの範囲の圧力で変化し、一層好ましくは大気圧(100kPa)であり、さらに5分間~48時間の接触時間である。通常、スラリーを攪拌する。この処理の後、固体を典型的には希釈剤から分離する。

40

【0058】

本発明の支持触媒は、1種もしくはそれ以上の付加重合性モノマーを付加重合条件下で本発明の支持触媒と接触させる付加重合プロセスにて使用することができる。

【0059】

適する付加重合性モノマーはエチレン系不飽和モノマー、アセチレン化合物、共役もしくは非共役ジエンおよびポリエンを包含する。好適モノマーはオレフィン、たとえば2~20,000個、好ましくは2~20個、より好ましくは2~8個の炭素原子を有する-オレフィン、並びにこの種の-オレフィンの2種もしくはそれ以上の組合せ物を包含する。特に適する-オレフィンはたとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1, 1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネ

50

ン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセンまたはその組合せ物、並びに重合に際し形成される長鎖ビニル末端オリゴマーもしくはポリマー反応生成物、さらに反応混合物に特異的に添加されて得られるポリマーに比較的長鎖の分枝鎖を発生する C_{10-30} -オレフィンを含む。好ましくは-オレフィンはエチレン、プロペン、1-ブテン、4-メチル-ペンテン-1,1-ヘキセン、1-オクテンおよびエチレンおよび/またはプロペンと1種もしくはそれ以上のこの種の他の-オレフィンとの組合せ物である。他の好適モノマーはスチレン、ハロ-もしくはアルキル-置換スチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルシクロブテン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ブタジエン、イソプレン、エチリデンノルボルネンおよび1,7-オクタジエンを含む。上記モノマーの混合物も使用することができる。

10

【0060】

支持触媒は有利には高圧の溶液相、スラリー相もしくは気相重合プロセスで使用することができる。高圧にてプロセスは一般に100~400の温度および500バールより高い圧力にて行われる。スラリープロセスは、典型的には不活性炭化水素希釈剤および0乃至得られるポリマーが不活性重合媒体に実質的に可溶性となる温度より僅か低い温度を使用する。好適温度は40~115である。溶液プロセスは、得られるポリマーが不活性溶剤に可溶性となる温度~275、好ましくは130~260の温度、より好ましくは150~240の温度にて行われる。好適不活性溶剤は C_{1-20} 炭化水素、好ましくは C_{5-10} 脂肪族炭化水素およびその混合物を含む。溶液およびスラリープロセスは一般に100kPa~10MPaの圧力にて行われる。気相重合に典型的な操作条件は20~100、より好ましくは40~80である。気相プロセスにて圧力は典型的には10kPa~10MPaである。縮合モノマーもしくは希釈剤を反応器に注入して、蒸発潜熱により熱除去を促進することができる。

20

【0061】

好ましくは気相重合プロセスにて使用するには、支持体は20~200 μ m、より好ましくは30~150 μ m、特に好ましくは50~100 μ mの平均粒子直径を有する。好ましくはスラリー重合プロセスにて使用するには、支持体は1~200 μ m、より好ましくは5~100 μ m、特に好ましくは20~80 μ mの平均粒子直径を有する。好ましくは溶液もしくは高圧重合プロセスにて使用するには、支持体は1~40 μ m、より好ましくは1~30 μ m、特に好ましくは1~20 μ mの平均粒子直径を有する。

30

【0062】

本発明の重合プロセスにて、たとえば水、酸素および極性化合物のような触媒毒から支持触媒を保護するよう作用する掃去剤を使用することができる。これら掃去剤は、一般に、不純物の量に応じて種々異なる量で使用される。好適掃去剤は式 AlR_3 の上記有機アルミニウム化合物またはアルモキサンを含む。

【0063】

本発明重合プロセスにて、分子量調節剤をも使用することができる。この種の分子量調節剤の例は、水素、トリアルキルアルミニウム化合物または他の公知の連鎖移動剤を含む。本発明による支持触媒を使用する格別の利点は、狭い分子量分布のオレフィンホモポリマーおよびコポリマーを生成する能力(反応条件に依存する)である。

40

【0064】

以上で本発明を説明し、更なる例示として次の実施例をも示すが、決して限定を意味するものでない。特記しない限り、部数および%は全て重量基準で現す。生成されるポリマーの嵩密度はASTM1895に従って測定した。特記しない限り操作は全て窒素充填グローブボックスにて或いはシュレンク技術を用いる窒素下にて不活性雰囲気で行った。

【0065】

実施例

以下の半バッチ式重合例は、4インチ直径および30インチ長さの流動化帯域と8インチ直径および10インチ長さの減速帯域(これは傾斜壁部を有する移行セクションにより接

50

続される)とを有する13リットルの気相反応器で行った。典型的な操作範囲は40~100、250~350 psig (1.7~2.4 MPa)の全圧力および8時間までの反応時間である。エチレンとモノマーと水素と窒素とを反応器の底部に流入させ、ここでガス分配プレートに通過させる。ガスの流速は最小粒子流動化速度の2~8倍である[流動化学、第2版、D.クニイおよびO.レーベンスピール(1991)、ブッターワース-ハイネマン]。支持固体の殆どが減速帯域にて離脱する。反応体ガスは減速帯域の頂部から流出すると共に、ダストフィルタを通過して全ての微細物を除去する。次いでガスはガスブスターポンプを通過する。

【0066】

触媒を不活性雰囲気の大気圧グローブボックスにおける触媒注入器にて作成すると共に充填した。注入器をグローブボックスから外すと共に反応器の頂部に挿入した。次いで触媒を注入すると共に、ポリマーを一般に所望反応時間にわたり形成させた。全システム圧力を、反応器中へのモノマーの流量を調整することにより反応に際し一定に保った。エチレン、モノマーおよび水素の報告された圧力は分圧を意味する。ポリマーを反応の過程で反応器中に蓄積させる。ポリマーを反応器から、適量の酸化防止剤パッケージを含有する回収容器まで、流動化帯域の底部に位置する弁を開放して除去した。ポリマー回収容器は反応器よりも低い圧力に保った。反応の完結後、反応器を空にすると共にポリマー粉末を収集した。

10

【0067】

実施例 1

20

触媒 / 支持体の作成

15gのシリカ(クロスフィールド・カンパニー・インコーポレイテッドから入手しうるクロスフィールドES70)を500にて窒素の不活性流で5時間にわたり熱脱水した。このシリカを不活性雰囲気グローブボックスに移し、ここでトリエチルアルミニウム(TEA)で処理した。シリカを所定量の乾燥トルエンに懸濁させ、次いで22.5ミリのTEAをゆっくり添加した。添加したTEAの量は1/1.25(1.5ミリモルTEA/gシリカ)のヒドロキシル/TEA比に相当した。次いでシリカをトルエンで数回洗浄して、TEA処理工程に際し生じうる全ての可溶性アルミニウム含有成分を除去した。

【0068】

所定量(150μリットル)のトルエンにおけるキヌクリジンの0.01M溶液(1.5μモル)を、約150μリットルのトルエンで予め濡らされた0.05gの予備処理シリカに添加した。トルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01M溶液(0.75μモル)の所定量(75μリットル)を懸濁キヌクリジン/シリカに添加した。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランの0.02M溶液(0.75μモル)の所定量(37.5μリットル)を懸濁メタロセン/キヌクリジン/シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。

30

【0069】

重合

上記触媒を半バッチ式気相反応器に添加して240 psig (1.7 Pa)のエチレン圧力、5.4 psig (40 kPa)の1-ブテン圧力、1.3 psig (10 kPa)の水素圧力および53 psig (370 kPa)の窒素圧力にした。触媒を69の反応器温度にて注入した。45.0gのポリマーが30分間の反応時間の後に回収された。

40

【0070】

実施例 2 - 12

実施例1の手順に従い支持触媒を表1に示された遷移金属錯体(触媒)と非イオン型ルイス酸活性化剤(助触媒)と非プロトン性ルイス塩基改質剤(キヌクリン)との種々異なる比にて作成し、次いで上記重合手順で示された反応時間にわたり使用して、示されたポリマーの収量を得た。効率(支持触媒1g当たりのポリマーのKg)として報告する。

50

【 0 0 7 1 】

【 表 1 】

表1

実施例	μモル キヌクリジン	μモル 触媒	μモル 助触媒	時間 (min)	収量 (g)	効率 Kg/g
1	1.50	0.75	0.75	30	45.0	0.67
2	3.00	0.75	0.75	23.3	27.0	0.40
3	0.50	1.00	1.00	30	25.0	0.37
4	1.00	1.00	1.00	30	24.6	0.37
5	0.75	0.75	0.75	30	20.9	0.31
6	0.50	0.75	0.75	16.4	13.1	0.20
7	0.38	0.75	0.75	30	21.0	0.31
8	2.25	0.75	0.75	8.5	11.3	0.17
9	7.50	0.75	0.75	30	2.4	0.04
10	3.75	0.75	0.75	30	6.8	0.10
11	3.75	0.75	0.75	30	5.1	0.08
12	1.50	0.75	0.75	11	13.3	0.20

10

20

【 0 0 7 2 】

実施例 1 3

2 g のシリカ（クロスフィールド・カンパニー・インコーポレイテッドから入手しうるクロスフィールド E S 7 0 ）を不活性窒素流中で 5 0 0 ℃ にて 4 時間にわたり熱脱水した。シリカを不活性雰囲気グローブボックスに移し、ここでトリエチルアルミニウム（T E A ）により処理した。シリカを所定量の乾燥トルエンに懸濁させ、次いで 2 . 4 ミリモルの T E A をゆっくり添加した。添加した T E A の量は 1 / 1 （ 1 . 2 ミリモル T E A / g シリカ）のヒドロキシル / T E A 比に相当した。次いでシリカをトルエンにより数回洗浄して、T E A 処理工程に際し生じたであろう残留 T E A もしくはアルモキサンを全て除去した。

30

【 0 0 7 3 】

トリス（ペンタフルオロフェニル）- ボランの 0 . 0 9 7 5 M 溶液の 1 0 . 2 6 ミリリットル（ 1 0 0 0 μモル）に、 1 ミリリットルのジエチルエーテルを添加した。揮発物の全部を減圧下に 2 5 ℃ で除去した。次いでトルエンにおける（ t - ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウム（ I I ） 1 , 3 - ペンタジエンの 0 . 0 1 M 溶液（ 0 . 7 5 μモル）の所定量（ 7 5 μリットル）を、約 3 0 0 μリットルの乾燥トルエンで予め既に濡らされてる上記予備処理シリカの 0 . 0 3 7 5 g に添加した。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン - ジエチルエーテルアダクトの 0 . 0 1 M 溶液（ 0 . 7 5 μモル）の所定量（ 7 5 μリットル）を懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。

40

【 0 0 7 4 】

重合

上記触媒を、 2 4 0 p s i g （ 1 . 7 P a ）のエチレン圧力、 5 . 4 p s i g （ 4 0 k P a ）の 1 - ブテン圧力、 1 . 3 p s i g （ 1 0 k P a ）の水素圧力および 5 3 p s i g （ 3 7 0 k P a ）の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を 7 2 ℃ の反応器温度にて注入した。触媒の注入に際し 3 ℃ の発熱が測定された。温度は 7 5 ℃ から 7 7 ℃ まで 3 0 分間の試験過程で上昇した。 3 0 分間の全反応時間の後、 2 3 . 2 g のポリマーが回収された。

【 0 0 7 5 】

実施例 1 4

50

トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボランの0.0975 M溶液の10.26ミリリットル(1.0ミリモル)に1ミリリットルのピリジンを添加した。揮発物の全部を減圧下に25で除去した。次いで、トルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定量(75 μリットル)を、約300 μリットルの乾燥トルエンで既に予備的に濡らされている実施例13に記載した0.0375 gの予備処理シリカに添加した。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン-ピリジンアダクトの0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定量(75 μリットル)を次いで懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。触媒を、240 psig(1.7 Pa)のエチレン圧力、5.4 psig(40 kPa)の1-ブテン圧力、1.3 psig(10 kPa)の水素圧力および53 psig(370 kPa)の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を72の反応器温度にて注入した。2.5 gのポリマーが30分間後に回収された。

10

【0076】

実施例15

トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボランの0.0975 M溶液の10.26ミリリットル(1000 μモル)に1ミリリットルのテトラヒドロチオフェンを添加した。揮発物の全部を減圧下に25で除去した。次いで、トルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定量(75 μリットル)を、約300 μリットルの乾燥トルエンで既に予め濡らされている実施例13に記載した0.0375 gの予備処理シリカに添加した。次いでトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン-テトラヒドロチオフェン生成物の0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定量(75 μリットル)を懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。触媒を、240 psig(1.7 Pa)のエチレン圧力、5.4 psig(40 kPa)の1-ブテン圧力、1.3 psig(10 kPa)の水素圧力および53 psig(370 kPa)の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を72の反応器温度にて注入した。13 gのポリマーが30分間後に回収された。

20

【0077】

実施例16

トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボランの0.0975 M溶液の10.26ミリリットル(1.0ミリモル)に1ミリリットルのキヌクリジンを添加した。揮発物の全部を減圧下に25で除去した。トルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定量(75 μリットル)を次いで、既に約300 μリットルの乾燥トルエンで予め濡らされている実施例13に記載した0.0375 gの予備処理シリカに添加した。次いでトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン-キヌクリジン生成物の0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定量(75 μリットル)を懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。触媒を、240 psig(1.7 Pa)のエチレン圧力、5.4 psig(40 kPa)の1-ブテン圧力、1.3 psig(10 kPa)の水素圧力および53 psig(370 kPa)の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を72の反応器温度にて注入した。21 gのポリマーが30分間後に回収された。

30

40

【0078】

実施例17

トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボランの0.0975 M溶液の10.26ミリリットル(1.0ミリモル)に1ミリリットルの(1,4-ジアゾピシクロ(2,2,2-オクタン)(DABCO)を添加した。揮発物を全て減圧下に25にて除去した。次いでトルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-シクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01 M溶液(0.75 μモル)の所定

50

量(75 μ リットル)を、既に約300 μ リットルの乾燥トルエンで予め濡らされている実施例13に記載した0.0375gの予備処理シリカに添加した。次いでトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン-DABCO生成物の0.01M溶液(0.75 μ モル)の所定量(75 μ リットル)を懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。触媒を、240psig(1.7Pa)のエチレン圧力、5.4psig(40kPa)の1-ブテン圧力、1.3psig(10kPa)の水素圧力および53psig(370kPa)の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を72の反応器温度にて注入した。7の発熱が触媒の注入に際し生じた。4分間の反応時間の後、9gのポリマーが回収された。

【0079】

10

実施例18

トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボランの0.0975M溶液の10.26ミリリットル(1.0ミリモル)に1ミリリットルの1-メチルピロリジンを添加した。揮発物を全て減圧下で25にて除去した。次いでトルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01M溶液(0.75 μ モル)の所定量(75 μ リットル)を、既に約300 μ リットルの乾燥トルエンで予め濡らされている実施例13に記載した0.0375gの予備処理シリカに添加した。次いでトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン-1-メチルピロリジン生成物の0.01M溶液(0.75 μ モル)の所定量(75 μ リットル)を懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。触媒を、240psig(1.7Pa)のエチレン圧力、5.4psig(40kPa)の1-ブテン圧力、1.3psig(10kPa)の水素圧力および53psig(370kPa)の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を72の反応器温度にて注入した。30分間の反応時間の後、6gのポリマーが回収された。

20

【0080】

実施例19

トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボランの0.0975M溶液の10.26ミリリットル(1.0ミリモル)に1ミリリットルの1-メチルピペリジンを添加した。揮発物を全て減圧下で25にて除去した。トルエンにおける(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)1,3-ペンタジエンの0.01M溶液(0.75 μ モル)の所定量(75 μ リットル)を、既に約300 μ リットルの乾燥トルエンで予め濡らされている実施例13に記載した0.0375gの予備処理シリカに添加した。次いでトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン-1-メチルピペリジンの0.01M溶液(0.75 μ モル)の所定量(75 μ リットル)を懸濁シリカに添加した。揮発物を除去して自由流動性粉末を得た。触媒を、240psig(1.7Pa)のエチレン圧力、5.4psig(40kPa)の1-ブテン圧力、1.3psig(10kPa)の水素圧力および53psig(370kPa)の窒素圧力とした半バッチ式気相反応器に添加した。触媒を72の反応器温度にて注入した。30分間の反応時間の後、24gのポリマーが回収された。

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
4 April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/26842 A1(51) International Patent Classification: **C08F 10/00**, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, 4/643, 2/34, ZA, ZW.

(21) International Application Number: PCT/GB01/03751

(22) International Filing Date: 21 August 2001 (21.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/235,521 26 September 2000 (26.09.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **BP CHEMICALS LIMITED** [GB/GB]; Britannic House, 1 Finsbury Circus, London EC2M 7BA (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **NEITHAMER, David, Reed** [US/US]; 2607 Whippoorwill Hollow, Midland, MI 48642 (US). **PEIL, Kevin, Paul** [US/US]; 4636 Eight Mile Road, Auburn, MI 48611 (US). **WILSON, David, Richard** [US/US]; 1220 W. Stewart Road, Midland, MI 48640 (US).(74) Agent: **HAWKINS, David**; BP International Limited, Patents & Agreements, Chertsey Road, Sunbury on Thames, Middlesex TW16 7LN (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(b)) for the following designations: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:

— with international search report

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/26842 A1

(54) Title: SUPPORTED CATALYST SYSTEMS

(57) Abstract: A supported catalyst composition useful in the polymerization of addition polymerizable monomers, a method for making and a polymerization process using the same, said composition comprising: 1) a support, 2) one or more transition metal complexes, 3) one or more, non-ionic Lewis acid activators, and 4) one or more non-protic Lewis base modifiers.

SUPPORTED CATALYST SYSTEMS

Field of the Invention

This invention relates to supported catalysts that are useful for the polymerization of addition polymerizable monomers. More particularly, the invention relates to supported catalysts comprising a support, one or more transition metal complexes, a Lewis acid activator and a modifier. The invention also relates to the use of such supported catalysts in the polymerization of addition polymerizable monomers, especially in an olefin polymerization process.

Background of the Invention

Several supported catalysts for use in olefin polymerization processes have been previously disclosed in the art. WO-91/09882 describes a supported catalyst prepared by combining i) a bis(cyclopentadienyl) metal compound containing at least one ligand capable of reacting with a proton, ii) an activator component comprising a cation capable of donating a proton and a bulky, labile anion capable of stabilizing the metal cation formed as a result of reaction between the metal compound and the activator component, and iii) a catalyst support material. The support material can be subjected to a thermal or chemical dehydration treatment. In some of the examples, triethyl aluminum is added for this purpose. The maximum bulk density of polymers formed by use of the foregoing supported catalyst reported in WO 91 /09882 is 0.17 g/cm³. The reported catalyst efficiencies are less than satisfactory for commercial applications.

WO-94/03506 describes a supported ionic catalyst prepared by combining (i) a monocyclopentadienyl metal compound, (ii) an activator component comprising a cation which will irreversibly react with at least one ligand contained in said metal compound and an anion, said anion being a chemically stable, non-nucleophilic, anionic complex, and (iii) a catalyst support material. Optionally, the supported ionic catalyst

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

can be prepolymerized with an olefinic monomer. The support material can also be treated with a hydrolyzable organoadditive, preferably a Group 13 alkyl compound such as triethylaluminum. The reference also teaches the use of such supported ionic catalysts in a gas phase polymerization process. Disadvantageously, the catalyst efficiencies obtained in WO-94/03506, are likewise insufficient for commercial use.

US 5,807,938 discloses catalysts obtainable by contacting a Group 4 transition metal compound, an organometallic compound, and a solid catalyst component comprising a carrier and an ionized ionic compound capable of activating the Group 4 transition metal compound, wherein the ionized ionic compound has a cationic component fixed to the surface of the carrier, and an anionic component. The reported process for preparing the catalyst system will generate inorganic salts which may be difficult to remove.

US 5,721,183 discloses addition polymerization catalysts comprising Group 4 metal complexes and adducts of tris(organyl)borane compounds with a non-tertiary amine or non-tertiary phosphine compounds. US 5,296,433 discloses the use of tris(pentafluorophenyl)borane complexed with a compound such as water, alcohols, mercaptans, silanols and oximes as a catalyst activator for transition metal complexes in the polymerization of olefins. WO 99/64476 discloses the preparation of polyolefins through polymerization of olefins with a catalyst formed from a transition metal complex and a Lewis acid-base complex, where the Lewis acid group is an aluminum or boron compound having at least one halogenated aryl ligand and the Lewis base group is an amine or ether compound, the combination being conducted in the presence of a tri-n-alkyl aluminum.

It would be desirable to provide a supported catalyst and a polymerization process using the same that is capable of producing olefin polymers at good catalyst efficiencies. It would further be desirable to provide such a supported catalyst that is adapted for use in a slurry or gas phase polymerization process and is relatively unaffected by the presence of condensed monomer or diluents. It would furthermore be desirable to provide supported catalysts, which exhibit sustained uniform polymerization rates that allow for greater control over the polymerization.

Summary of the Invention

The present invention provides an improved supported catalyst composition comprising: 1) a support, 2) one or more transition metal complexes, 3) one or more

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

non-ionic Lewis acid activators, and 4) one or more non-protic Lewis base modifiers.

In addition, there is provided according to the present invention a method of manufacturing the foregoing supported catalyst composition comprising the steps of combining the foregoing support, one or more transition metal complexes, one or more Lewis acid activators, and one or more non-protic Lewis base modifiers in any order or combination, to thereby prepare a supported catalyst composition useful for polymerization of addition polymerizable monomers.

Finally, the present invention provides a process for polymerization of addition polymerizable monomers, especially an olefin polymerization process, most especially a gas-phase olefin polymerization process, using the foregoing supported catalyst composition or a composition prepared according to the foregoing method.

The present invention is based on the discovery that the non-protic Lewis modifier has a positive effect upon interaction with the Lewis acid activator, or with the combination resulting from interaction of the activator and the transition metal complex. In particular, under gas-phase polymerization conditions, the present supported catalysts demonstrate a reduced initial polymerization rate, such as to decrease localized overheating and loss of polymerization activity. Accordingly, the resulting supported catalysts have desirable long catalyst lifetimes and good productivity.

Detailed Description of the Invention

All references herein to elements or metals belonging to a certain Group refer to the Periodic Table of the Elements published and copyrighted by CRC Press, Inc., 1999. Also any reference to the Group or Groups shall be to the Group or Groups as reflected in this Periodic Table of the Elements using the IUPAC system for numbering groups.

Suitable supports for use as component 1) herein preferably include solid particulated materials, that are inert to detrimental reactions that would interfere with the desired formation of a supported catalyst or its use in a polymerization process. Examples include, inorganic oxides, borides, or carbides, and solid hydrocarbon, or silicone polymers. Preferred supports include silicas, aluminas, aluminosilicates, aluminophosphates, clays, titanias, and mixtures thereof. Preferred support materials are inorganic oxides, such as alumina and silica. The most preferred support material is silica. The support material may be in granular, agglomerated, pelletized, or any other physical form.

More preferably, the support has been treated by one or more physical or

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

chemical techniques to reduce the level of reactive substances thereon that would interfere with subsequent reactions desired to occur during formation or use of the supported catalysts, or in order to provide desirable functionality on the catalyst support. Supports that have been physically treated, such as thermally dehydrated especially under reduced pressure or under an inert atmosphere, are referred to herein as "treated supports". Supports that have been chemically modified are referred to herein as "functionalized supports".

Most preferred support materials used as component 1) include treated and functionalized inorganic oxides, especially treated and functionalized oxides of silicon and aluminum. Most highly preferably the support material is silica that has been treated by thermal dehydration and functionalized by reaction with one or more organometal or organometalloid compounds.

Support materials for the present invention preferably have a surface area as determined by nitrogen porosimetry using the B.E.T. method from 10 to 1000 m²/g, and preferably from 100 to 600 m²/g. The pore volume, as determined by nitrogen adsorption, advantageously is between 0.1 and 3 cm³/g, preferably from 0.2 to 2 cm³/g. The average particle size depends upon the application, and is typically from 0.5 to 500 μm, preferably from 1-150 μm.

Preferred thermal dehydration treatments (calcining) are carried out at a temperature from 150 to 900°C, preferably 200 to 850°C, for 10 minutes to 50 hours. After thermal dehydration, residual hydroxyl groups may remain on the inorganic oxide. Desirably at least a portion of the residual hydroxyl groups are functionalized by reaction with one or more of the foregoing chemical functionalizing agents, so as to yield a level of residual hydroxyl groups of from 0.0001 to 10, preferably less than 1.0, more preferably less than 0.5 and most preferably less than 0.1 mmol/g. The level of residual hydroxyl functionality can be determined by the technique of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (DRIFTS IR) as disclosed in Fourier Transform Infrared Spectroscopy. P. Griffiths & J. de Haseth, 83 Chemical Analysis, Wiley Interscience (1986), p. 544.

Functionalizing agents employed in the practice of the claimed invention preferably have at least one ligand capable of reacting with hydroxyl groups or other reactive functionality of the support material. Preferred functionalizing agents include metal hydrocarbyls in which the metal is selected from Groups 2 and 13 to 16 of the

WO 02/26842

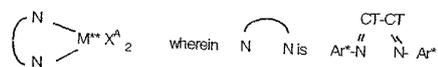
PCT/GB01/03751

Periodic Table of Elements (preferably aluminum or magnesium), with trialkyl aluminum compounds, such as triethylaluminum, and triisobutyl aluminum being especially preferred.

In a preferred embodiment the functionalizing agent and the inorganic oxide are contacted in the presence of a hydrocarbon diluent. The reaction is conducted at a temperature from 0 to 110°C, preferably from 20 to 50°C. Generally a stoichiometric equivalent or an excess of functionalizing agent, based on residual hydroxyl functionality, is employed. Preferred ratios of functionalizing agent to residual hydroxyl functionality are from 1:1 to 1.5:1. Total amounts of functionalizing agent used per gram of inorganic oxide material are from 1 to 250 mmol/g. As a result of the foregoing functionalizing reaction, residual hydroxyl functionality of the inorganic oxide, if not already low enough is reduced to the previously mentioned low level. Unreacted functionalizing agent is preferably removed from the surface of the support, for example, by washing with a liquid hydrocarbon. Preferably, the support is thoroughly dried prior to use in preparing supported catalyst systems.

The transition metal complexes for use herein comprise one or more Group 3-10 or Lanthanide metals and one or more organic ligand groups. Preferred metal complexes are those comprising a ligand group bonded to the metal by means of delocalized electrons, preferably delocalized π -electrons, and a Group 4 metal.

Suitable metal complexes for use in combination with the foregoing cocatalysts include any complex of a metal of Groups 3-10 of the Periodic Table of the Elements capable of being activated to polymerize addition polymerizable compounds, especially olefins by the present activators. Examples include Group 10 diimine derivatives corresponding to the formula:



M^{**} is Ni(II) or Pd(II);

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

X^A is halo, hydrocarbyl, or hydrocarbyloxy;

Ar* is an aryl group, especially 2,6-diisopropylphenyl or phenyl; and

CT-CT is 1,2-ethanediyl, 2,3-butanediyl, or forms a fused ring system wherein the two T groups together are a 1,8-naphthanediy group.

Similar complexes to the foregoing are disclosed by M. Brookhart, et al., in *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 267-268 (1996) and *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415 (1995), as being suitable for forming active polymerization catalysts especially for polymerization of α -olefins, either alone or in combination with polar comonomers such as vinyl chloride, alkyl acrylates and alkyl methacrylates.

Additional complexes include derivatives of Group 3, 4, or Lanthanide metals containing from 1 to 3 π -bonded anionic ligand groups, which may be cyclic or non-cyclic delocalized π -bonded anionic ligand groups. Exemplary of such π -bonded anionic ligand groups are conjugated or nonconjugated, cyclic or non-cyclic dienyl groups, allyl groups, boratabenzene groups and phosphole groups. By the term " π -bonded" is meant that the ligand group is bonded to the transition metal by a sharing of electrons from a delocalized π -bond.

Each atom in the delocalized π -bonded group may independently be substituted with a radical selected from the group consisting of hydrogen, halogen, hydrocarbyl, halohydrocarbyl, hydrocarbyloxy, hydrocarbylsulfide, trihydrocarbylsiloxy, dihydrocarbylamino, and hydrocarbyl-substituted metalloid radicals wherein the metalloid is selected from Group 14 of the Periodic Table of the Elements, and such hydrocarbyl-, halohydrocarbyl-, hydrocarbyloxy-, hydrocarbylsulfide-, trihydrocarbylsiloxy-, dihydrocarbylamino- or hydrocarbyl-substituted metalloid-radicals that are further substituted with a Group 15 or 16 hetero atom containing moiety. Included within the term "hydrocarbyl" are C₁₋₂₀ straight, branched and cyclic alkyl radicals, C₆₋₂₀ aromatic radicals, C₇₋₂₀ alkyl substituted aromatic radicals, and C₇₋₂₀ aryl-substituted alkyl radicals. In addition two or more such radicals may together form a fused ring system, including partially or fully hydrogenated fused ring systems, or they may form a metallocycle with the metal. Suitable hydrocarbyl-substituted organometalloid radicals include mono-, di- and tri-substituted organometalloid radicals of Group 14 elements wherein each of the hydrocarbyl groups contains from 1 to 20 carbon atoms. Examples of suitable hydrocarbyl-substituted organometalloid radicals include trimethylsilyl, triethylsilyl, ethyldimethylsilyl, methyl-diethylsilyl,

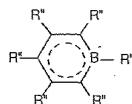
WO 02/26842

PCT/GB01/03751

triphenylgermyl, and trimethylgermyl groups. Examples of Group 15 or 16 heteroatom-containing moieties include amine, phosphine, ether or thioether moieties or divalent derivatives thereof, for example amide, phosphide, ether or thioether groups bonded to the transition metal or Lanthanide metal, and bonded to the hydrocarbyl group or to the hydrocarbyl-substituted metalloid containing group.

Examples of suitable anionic, delocalized π -bonded groups include cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl, tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl, octahydrofluorenyl, pentadienyl, cyclohexadienyl, dihydroanthracenyl, hexahydroanthracenyl, decahydroanthracenyl groups, phosphole, and boratabenzene groups, as well as C_{1-10} hydrocarbyl-substituted, C_{1-10} hydrocarbyloxy-substituted, di(C_{1-10} hydrocarbyl)amino-substituted, tri(C_{1-10} hydrocarbyl)siloxy or tri(C_{1-10} hydrocarbyl)silyl-substituted derivatives thereof. Preferred anionic delocalized π -bonded groups are cyclopentadienyl, pentamethylcyclopentadienyl, tetramethylcyclopentadienyl, trimethylsilylcyclopentadienyl, indenyl, 2,3-dimethylindenyl, fluorenyl, 2-methylindenyl, 2-methyl-4-phenylindenyl, tetrahydrofluorenyl, octahydrofluorenyl, and tetrahydroindenyl.

The boratabenzenes are anionic ligands which are boron containing analogues to benzene. They are previously known in the art having been described by G. Herberich, et al., in *Organometallics*, 1995, 14, 1,471-480. Preferred boratabenzenes correspond to the formula:



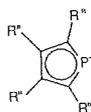
wherein R'' is selected from the group consisting of hydrocarbyl, silyl, or germyl, said R'' having up to 20 non-hydrogen atoms. In complexes involving divalent derivatives of such delocalized π -bonded groups, one atom thereof is bonded by means of a covalent bond or a covalently bonded divalent group to another atom of the complex thereby forming a bridged system.

Phospholes are anionic ligands that are phosphorus-containing analogues to a

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

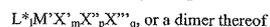
cyclopentadienyl group. They are previously known in the art having been described by WO 98/50392, and elsewhere. Preferred phosphole ligands correspond to the formula:



wherein R'' is as previously defined.

Suitable metal complexes for use in the catalysts of the present invention may be derivatives of any transition metal including Lanthanides, but preferably of Group 3, 4, or Lanthanide metals which are in the +2, +3, or +4 formal oxidation state meeting the previously mentioned requirements. Preferred compounds include metal complexes (metallocenes) containing from 1 to 3 π -bonded anionic ligand groups, which may be cyclic or noncyclic delocalized π -bonded anionic ligand groups. Exemplary of such π -bonded anionic ligand groups are conjugated or nonconjugated, cyclic or non-cyclic dienyl groups, and allyl groups. By the term " π -bonded" is meant that the ligand group is bonded to the transition metal by means of delocalized electrons present in a π -bond.

More preferred are metal complexes corresponding to the formula:



wherein:

L* is an anionic, delocalized, π -bonded group that is bound to M*, containing up to 50 atoms not counting hydrogen, optionally two L* groups may be joined together through one or more substituents thereby forming a bridged structure, and further optionally one L* may be bound to X* through one or more substituents of L*;

M* is a metal of Group 4 of the Periodic Table of the Elements in the +2, +3 or +4 formal oxidation state;

X* is a divalent substituent of up to 50 non-hydrogen atoms that together with L* forms a metallocycle with M*;

X'' is a neutral Lewis base having up to 20 non-hydrogen atoms;

X''' is independently at each occurrence a monovalent, anionic moiety having up

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

to 40 non-hydrogen atoms, optionally, two X^m groups may be covalently bound together forming a divalent dianionic moiety having both valences bound to M^p, or form a neutral, conjugated or nonconjugated diene that is π-bonded to M^p (whereupon M^p is in the +2 oxidation state), or further optionally one or more X^m and one or more X^q groups may be bonded together thereby forming a moiety that is both covalently bound to M^p and coordinated thereto by means of Lewis base functionality;

is 1 or 2;

m is 0 or 1;

p is a number from 0 to 3;

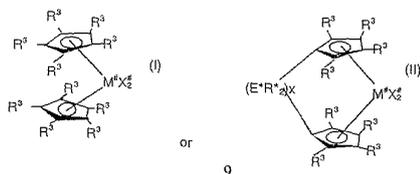
q is an integer from 0 to 3; and

the sum, l+m+q, is equal to the formal oxidation state of M^p except when X^m groups form a neutral, conjugated or nonconjugated diene that is π-bonded to M^p (whereupon M^p is in the +2 oxidation state).

Such preferred complexes include those containing either one or two L* groups. The latter complexes include those containing a bridging group linking the two L* groups. Preferred bridging groups are those corresponding to the formula (E*R*)_x wherein E* is silicon or carbon, R* independently each occurrence is hydrogen or a group selected from silyl, hydrocarbyl, hydrocarbyloxy and combinations thereof, said R* having up to 30 carbon or silicon atoms, and x is 1 to 8. Preferably, R* independently each occurrence is methyl, benzyl, tert-butyl, tolyl or phenyl.

Preferred divalent X^q substituents preferably include groups containing up to 30 atoms not counting hydrogen and comprising at least one atom that is oxygen, sulfur, boron or a member of Group 14 of the Periodic Table of the Elements directly attached to the delocalized π-bonded group, and a different atom, selected from the group consisting of nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur that is covalently bonded to M^p.

Examples of the foregoing bis(L*) containing complexes are compounds corresponding to the formulas:



WO 02/26842

PCT/GB01/03751

wherein:

M[#] is titanium, zirconium or hafnium, preferably zirconium or hafnium, in the +2 or +4 formal oxidation state;

R³ in each occurrence independently is selected from the group consisting of hydrogen, hydrocarbyl, dihydrocarbylamino, hydrocarbyleneamino, silyl, trihydrocarbylsiloxy, hydrocarbyloxy, germyl, cyano, halo and combinations thereof, said R³ having up to 20 atoms not counting hydrogen, or adjacent R³ groups together form a divalent derivative thereby forming a fused ring system, and

X[#] independently at each occurrence is an anionic ligand group of up to 40 atoms not counting hydrogen, or two X[#] groups together form a divalent anionic ligand group of up to 40 atoms not counting hydrogen or together are a conjugated diene having from 4 to 30 atoms not counting hydrogen forming a π -complex with M[#], whereupon M[#] is in the +2 formal oxidation state, and

(E*R²)_k is as defined above.

The foregoing metal complexes are especially suited for the preparation of polymers having stereoregular molecular structure. In such capacity it is preferred that the complex possess C₂ symmetry or possess a chiral, stereorigid structure. Examples of the first type are compounds possessing different delocalized π -bonded systems, such as one cyclopentadienyl group and one fluorenyl group. Similar systems based on Ti(IV) or Zr(IV) were disclosed for preparation of syndiotactic olefin polymers in Ewen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6255-6256 (1980). Examples of chiral structures include bis-indenyl complexes. Similar systems based on Ti(IV) or Zr(IV) were disclosed for preparation of isotactic olefin polymers in Wild et al., *J. Organomet. Chem.* 232, 233-47, (1982).

Exemplary bridged ligands containing two π -bonded groups are:

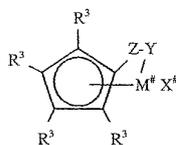
(dimethylsilyl-bis-cyclopentadienyl), (dimethylsilyl-bis-methylcyclopentadienyl), (dimethylsilyl-bis-ethylcyclopentadienyl), (dimethylsilyl-bis-t-butylcyclopentadienyl), (dimethylsilyl-bis-tetramethylcyclopentadienyl), (dimethylsilyl-bis-indenyl), (dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl), (dimethylsilyl-bis-fluorenyl), (dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl), (dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-phenylindenyl), (dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl), (dimethylsilyl-cyclopentadienyl-fluorenyl), (1,1,2,2-tetramethyl-1,2-disilyl-bis-cyclopentadienyl), (1,2-bis(cyclopentadienyl)ethane, and (isopropylidene-cyclopentadienyl-fluorenyl).

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

Preferred $X^{\#}$ groups are selected from hydride, hydrocarbyl, silyl, germyl, halo-hydrocarbyl, halosilyl, silylhydrocarbyl and aminohydrocarbyl groups, or two $X^{\#}$ groups together form a divalent derivative of a conjugated diene or else together they form a neutral, π -bonded, conjugated diene. Most preferred $X^{\#}$ groups are C_{1-20} hydrocarbyl groups.

A preferred class of such Group 4 metal coordination complexes used according to the present invention corresponds to the formula:



wherein:

$M^{\#}$, $X^{\#}$ and R^3 are as defined above,

Y is $-O-$, $-S-$, $-NR^*$, $-PR^*$ and

Z is SIR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, BNR^*_2 , or GeR^*_2 , wherein R^* is as defined above.

Illustrative Group 4 metal complexes that may be employed in the practice of the present invention include:

cyclopentadienyltitaniumtrimethyl,
 cyclopentadienyltitaniumtriethyl, cyclopentadienyltitaniumtrisopropyl,
 cyclopentadienyltitaniumtriphenyl, cyclopentadienyltitaniumtribenzyl,
 cyclopentadienyltitanium-2,4-dimethylpentadienyl,
 cyclopentadienyltitaniumdimethylmethoxide,
 cyclopentadienyltitaniumdimethylchloride,
 pentamethylcyclopentadienyltitaniumtrimethyl, indenyltitaniumtrimethyl,
 indenyltitaniumtriethyl, indenyltitaniumtripropyl, indenyltitaniumtriphenyl,
 tetrahydroindenyltitaniumtribenzyl, pentamethylcyclopentadienyltitaniumtrisopropyl,
 pentamethylcyclopentadienyltitaniumtribenzyl,
 pentamethylcyclopentadienyltitaniumdimethylmethoxide, (η^5 -2,4-dimethyl-1,3-pentadienyl)titaniumtrimethyl, octahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,
 tetrahydroindenyltitaniumtrimethyl,

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

tetrahydrofluorenyltitaniumtrimethyl,
 (1,1-dimethyl-2,3,4,9,10-(1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalenyl)titaniumtrimethyl,
 (1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10-(1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalenyl)titaniumtrimethyl,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium dimethyl,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethanediyltitanium dimethyl,
 (tert-butylamido)(hexamethyl- η^5 -indenyl)dimethylsilanetitanium dimethyl, (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilane titanium (III) 2-(dimethylamino)benzyl;
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (III) allyl,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (IV) 1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilanetitanium (IV) 1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(2,3-dimethylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,3-pentadiene,
 (tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,3-pentadiene, (tert-butylamido)(2-methylindenyl)dimethylsilanetitanium (IV) dimethyl, (tert-butylamido)(2-methyl-4-phenylindenyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (IV) 1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 2,4-hexadiene,
 1,5 (tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)dimethylsilanetitanium (II) 3-methyl 1,3-pentadiene,
 (tert-butylamido)(4,4-dimethyl-1-cyclohexadienyl)dimethylsilanetitanium dimethyl,

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

(tert-butylamido)(1,1-dimethyl-2,3,4,9,10-(1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalen-4-yl)dimethylsilylanetitaniumdimethyl,
 (tert-butylamido)(1,1,2,3-tetramethyl-2,3,4,9,10-(π -1,4,5,6,7,8-hexahydronaphthalen-4-yl)dimethylsilylanetitaniumdimethyl, (tert-butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)dimethylsilylanetitanium 1,3-pentadiene, (tert-butylamido)(3-(N-pyrrolidinyl)inden-1-yl)dimethylsilylanetitanium 1,3-pentadiene, (tert-butylamido)(2-methyl-s-indacen-1-yl)dimethylsilylanetitanium 1,3-pentadiene, and (tert-butylamido)(3,4-cyclopentaphenanthren-2-yl)dimethylsilylanetitanium 1,4-diphenyl-1,3-butadiene.

While the above-recited list of illustrative metal compound, for simplicity, recites the use of titanium, this illustrative listing further includes all corresponding embodiments wherein the metal is any other Group 4 metal. In addition, other metal compounds that are useful in the preparation of the supported catalyst compositions according to this invention, especially compounds containing other Group 4 metals, will be apparent to those skilled in the art.

Bis(L*)-containing complexes including bridged complexes suitable for use in the present invention include:

biscyclopentadienylzirconiumdimethyl,
 biscyclopentadienylzirconiumdiethyl,
 biscyclopentadienylzirconiumdiisopropyl,
 biscyclopentadienylzirconiumdiphenyl,
 biscyclopentadienylzirconium dibenzyl,
 biscyclopentadienylzirconium-diallyl,
 biscyclopentadienylzirconiummethylmethoxide,
 bispentamethylcyclopentadienylzirconiumdimethyl,
 bisindenylzirconiumdimethyl,
 indenylfluorenylzirconiumdiethyl,
 bisindenylzirconiummethyl(2-(dimethylamino)benzyl),
 bisindenylzirconium methyltrimethylsilyl,
 bistetrahydroindenylzirconium bis(trimethylsilylmethyl),
 bispentamethylcyclopentadienylzirconiumdiisopropyl,
 bispentamethylcyclopentadienylzirconiumdibenzyl,
 bispentamethylcyclopentadienylzirconiummethylmethoxide

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

(dimethylsilyl-bis-cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl,
 (dimethylsilyl-bis-tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdiallyl,
 (methylene-bis-tetramethylcyclopentadienyl)zirconium bis(2-(dimethylamino)benzyl),
 (dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirconiumdimethyl,
 (dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdimethyl,
 (dimethylsilyl-bis-2-methylindenyl)zirconium-1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (dimethylsilyl-bis-2-methyl-4-phenylindenyl)zirconium (II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (dimethylsilyl-bis-tetrahydroindenyl)zirconium(II) 1,4-diphenyl-1,3-butadiene,
 (dimethylsilyl-bis-tetrahydrofluorenyl)zirconium bis(trimethylsilylmethyl),
 (isopropylidene)(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirconiumdibenzyl, and
 (dimethylsilyltetramethylcyclopentadienylfluorenyl)zirconiumdimethyl.

While the above-recited list of illustrative metal compound, for simplicity, recites the use of zirconium or hafnium, this illustrative listing further includes all corresponding embodiments wherein the metal is any other Group 4 metal. In addition, other metal compounds that are useful in the preparation of the supported catalyst compositions according to this invention, especially compounds containing other Group 4 metals, will be apparent to those skilled in the art.

Other metal compounds that are useful in the preparation of the supported catalyst compositions according to this invention, especially compounds containing other Group 4 metals, will be apparent to those skilled in the art.

The non-ionic Lewis acid activator employed as component 3) in the present invention preferably corresponds to the formula or includes one or more compounds corresponding to the formula:



wherein M^1 is boron or aluminum;

K is an anionic ligand group; and

n and k are chosen to provide charge balance.

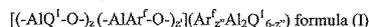
More preferably, K is a halogenated aromatic ligand of up to 40 atoms, not counting hydrogen. Most preferred non-ionic Lewis acids are tri(fluoroaryl)aluminum or tri(fluoroaryl)boron compounds, most preferably tris(pentafluorophenyl)aluminum or tris(pentafluorophenyl)boron, as well as mixtures or adducts of such tri(fluoroaryl)aluminum compounds or tri(fluoroaryl)boron with one or more

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

trialkylaluminum, alkylaluminumoxy, fluoroarylaluminumoxy, or tri(alkyl)boron compounds containing from 1 to 30 carbons in each alkyl group and from 6 to 30 carbons in each fluoroaryl ligand group.

Examples of the foregoing mixtures or adducts of non-ionic, Lewis acids for use herein include compositions corresponding to the formula:



where;

Q¹ independently each occurrence is selected from hydrocarbyl, hydrocarbyloxy, or dihydrocarbylamido, of from 1 to 30 atoms other than hydrogen;

Ar^f is a fluorinated aromatic hydrocarbyl moiety of from 6 to 30 carbon atoms;

z is a number from 1 to 50, preferably from 1.5 to 40, more preferably from 2 to 30, and the moiety (-AlQ¹-O-) is a cyclic or linear oligomer with a repeat unit of 2 to 30;

z' is a number from 1 to 50, preferably from 1.5 to 40, more preferably from 2 to 30, and the moiety (-AlQ¹-O-) is a cyclic or linear oligomer with a repeat unit of 2 to 30; and

z'' is a number from 0 to 6, and the moiety (Ar^{f'}_{z''}Al₂Q¹_{6-z''}) is either tri(fluoroarylaluminum), trialkylaluminum, a dialkylaluminumalkoxide, a dialkylaluminum(dialkylamide) or an adduct of tri(fluoroarylaluminum) with a sub-stoichiometric to super-stoichiometric amount of a trialkylaluminum.

The moieties (Ar^{f'}_{z''}Al₂Q¹_{6-z''}) may exist as discrete entities or dynamic exchange products. That is, such moieties may be in the form of dimeric or other multiple centered products, and may exist in combination with additional metal complexes thereby resulting in partial or complete ligand exchange products. Such exchange products may be fluxional in nature, the concentration thereof being dependant on time, temperature, solution concentration and the presence of other species able to stabilize the compounds, thereby preventing or slowing further ligand exchange. Preferably z'' is from 1-5, more preferably from 1-3.

The foregoing class of non-ionic Lewis acids is also suitable for use in the present invention in the absence of aluminumoxy species. Such compounds accordingly are adducts corresponding to the formula:



where Ar^f, Q¹ and z are as previously defined.

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

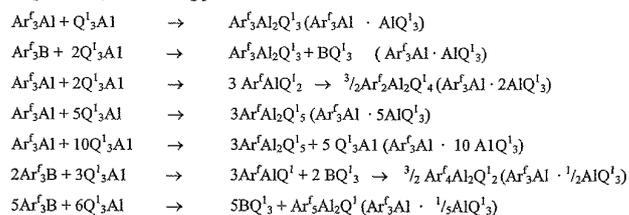
Preferred non-ionic Lewis acids for use herein are those of the foregoing formula (I) wherein:

Q^1 independently each occurrence is selected from C_{1-20} alkyl;

Ar^f is a fluorinated aromatic hydrocarbyl moiety of from 6 to 30 carbon atoms;

z is a number greater than 0 and less than 6, and the moiety: $Ar^f_2Al_2Q^1_{6-z}$ is an adduct of tri(fluoroarylaluminum) with from a sub-stoichiometric to a super-stoichiometric amount of a trialkylaluminum having from 1 to 20 carbons in each alkyl group.

The foregoing mixtures of non-ionic Lewis acids and adducts may be readily prepared by reaction of a fluoroarylborane, preferably tris(pentafluorophenyl)borane with one or more trihydrocarbylaluminum, dihydrocarbylaluminumhydrocarbyloxides, or dihydrocarbylaluminum(dihydrocarbyl)amide compounds having up to 20 atoms other than hydrogen in each hydrocarbyl, hydrocarbyloxy or dihydrocarbylamide group, or a mixture thereof with one or more aluminoxy compounds (such as an alumoxane) substantially according to the conditions disclosed in US 5,602,269. Generally the various reagents are merely contacted in a hydrocarbon liquid, or preferably neat, at a temperature from 0 to 75°C, for a period from one minute to 10 days. Examples of specific non-ionic aluminum Lewis acid reagents for use herein, reagent ratios, and resulting products are illustrated as follows:



Preferred non-ionic Lewis acids for use according to the present invention are those wherein Ar^f is pentafluorophenyl, and Q^1 is C_{1-4} alkyl. Most preferred non-ionic Lewis acids used according to the present invention are those wherein Ar is pentafluorophenyl, and Q^1 each occurrence is methyl, isopropyl or isobutyl. A most highly preferred non-ionic Lewis acid is tris(pentafluorophenyl)aluminum or tris(pentafluorophenyl)boron.

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

The non-protic Lewis base modifier, component 4), used in the supported catalyst of the present invention, preferably is a fully C₁₋₂₀ hydrocarbyl- or a C₁₋₂₀ halo-hydrocarbyl-substituted compound of nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur, most preferably a tri(C₁₋₆hydrocarbyl)-substituted nitrogen or phosphorus compound. Optionally, two or more of the substituent groups may together form a divalent ligand group, thereby forming a ring system.

Preferred non-protic Lewis bases employed in the present invention have the general formula R_wA where A is a heteroatom selected from nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur and w is the standard valence of the heteroatom, that is, 2 for oxygen and sulfur and 3 for nitrogen and phosphorus and R is a linear, branched or cyclic hydrocarbyl radical of 1 to 20 carbon atoms, and optionally two R groups together may form a divalent derivative thereof. The hydrocarbyl groups can be alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl, arylalkyl or alkenyl, or two groups together may be an alkanediyl group. Each substituent can be a different moiety. Most highly preferred non-protic Lewis bases are diethylether, diisopropylether, triethylamine, diethylphenylamine, triphenylphosphine, tributylphosphine, quinuclidine, methyl pyrrolidine, methyl piperidine, tetrahydrofuran, tetrahydrothiophene and pyridine.

The skilled artisan will appreciate that the foregoing disclosures of preferred, more preferred and most preferred embodiments of respective components of the supported catalyst are intended to constitute full disclosure of all possible combinations of the various embodiments of components as well, such as the specific combination of each of the preferred, more preferred and most preferred embodiments of each of the components 1) to 4).

In the actual preparation of the present supported catalyst composition, the catalyst components may be combined in any order. In a preferred embodiment of the present invention, the non-ionic Lewis acid activator and the non-protic Lewis base modifier are combined in a separate step as a single product and then this product and the remainder of the catalyst components are added in any order.

The molar ratio of non-ionic Lewis acid: non-protic Lewis base used in the practice of the invention may vary from 1:10 to 10:1. Preferably the two components are used in an equimolar proportion. Generally, the ratio of moles of activator compound to moles of transition metal complex in the supported catalyst is from 0.5:1 to 2:1, preferably from 0.5:1 to 1.5:1 and most preferably from 0.75:1 to 1.25:1. At too

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

low ratios the supported catalyst will not be very active, whereas at too high ratios the catalyst cost becomes excessive due to the relatively large quantities of activator compound utilized. The quantity of transition metal complex which generally becomes adsorbed on the inorganic oxide matrix in the resulting supported catalyst is preferably from 0.0005 to 20 mmol/g, more preferably from 0.001 to 10 mmol/g.

The support of the present invention desirably comprises from 0.001 to 10 mmol of the transition metal complex per gram of inorganic oxide, preferably from 0.01 to 1 mmol/g. At too high amounts of transition metal complex, the support becomes expensive. At too low amounts the catalyst efficiency of the resulting supported catalyst becomes unacceptable.

The support of the present invention can be stored or shipped under inert conditions as the solid, isolated, supported catalyst. It may also be slurried in an inert diluent, such as alkane or aromatic hydrocarbons. It may be used to generate the supported catalyst of the present invention by contacting with a suitable transition metal compound optionally in the presence of a liquid diluent.

In a further preferred embodiment of the invention, the support is a physically treated and trialkylaluminum-functionalized silica, and the non-protic Lewis base is added thereto before the addition of either the non-ionic Lewis acid activator or the transition metal complex. The components of the catalyst system can be combined in a suitable liquid diluent, such as an aliphatic or aromatic hydrocarbon to form a slurry. The temperature, pressure, and contact time for the preparation are not critical, but generally vary from -20°C to 150°C, pressures from 1 Pa to 10,000 MPa, more preferably at atmospheric pressure (100 kPa), and for contact times of from 5 minutes to 48 hours. Usually the slurry is agitated. After this treatment the solids are typically separated from the diluent.

The supported catalysts of the present invention may be used in addition polymerization processes wherein one or more addition polymerizable monomers are contacted with the supported catalyst of the invention under addition polymerization conditions.

Suitable addition polymerizable monomers include ethylenically unsaturated monomers, acetylenic compounds, conjugated or non-conjugated dienes, and polyenes. Preferred monomers include olefins, for examples alpha-olefins having from 2 to 20,000, preferably from 2 to 20, more preferably from 2 to 8 carbon atoms and

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

combinations of two or more of such alpha-olefins. Particularly suitable alpha-olefins include, for example, ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methylpentene-1, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, or combinations thereof, as well as long chain vinyl terminated oligomeric or polymeric reaction products formed during the polymerization, and C₁₀₋₃₀ α -olefins specifically added to the reaction mixture in order to produce relatively long chain branches in the resulting polymers. Preferably, the alpha-olefins are ethylene, propene, 1-butene, 4-methyl-pentene-1, 1-hexene, 1-octene, and combinations of ethylene and/or propene with one or more of such other alpha-olefins. Other preferred monomers include styrene, halo- or alkyl substituted styrenes, tetrafluoroethylene, vinylcyclobutene, 1,4-hexadiene, dicyclopentadiene, butadiene, isoprene, ethylidene norbornene, and 1,7-octadiene. Mixtures of the above-mentioned monomers may also be employed.

The supported catalyst can be advantageously employed in a high pressure, solution, slurry or gas phase polymerization process. A high pressure process is usually carried out at temperatures from 100 to 400°C and at pressures above 500 bar. A slurry process typically uses an inert hydrocarbon diluent and temperatures of from 0°C up to a temperature just below the temperature at which the resulting polymer becomes substantially soluble in the inert polymerization medium. Preferred temperatures are from 40°C to 115°C. The solution process is carried out at temperatures from the temperature at which the resulting polymer is soluble in an inert solvent up to 275°C, preferably at temperatures of from 130°C to 260°C, more preferably from 150°C to 240°C. Preferred inert solvents are C₁₋₂₀ hydrocarbons and preferably C₅₋₁₀ aliphatic hydrocarbons, including mixtures thereof. The solution and slurry processes are usually carried out at pressures between 100 kPa to 10 MPa. Typical operating conditions for gas phase polymerizations are from 20 to 100°C, more preferably from 40 to 80°C. In gas phase processes the pressure is typically from 10 kPa to 10 MPa. Condensed monomer or diluent may be injected into the reactor to assist in heat removal by means of latent heat of vaporization.

Preferably for use in gas phase polymerization processes, the support has a median particle diameter from 20 to 200 nm, more preferably from 30 nm to 150 nm, and most preferably from 50 nm to 100 nm. Preferably for use in slurry polymerization processes, the support has a median particle diameter from 1 nm to 200 nm, more

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

preferably from 5 μm to 100 μm , and most preferably from 20 μm to 80 μm . Preferably for use in solution or high pressure polymerization processes, the support has a median particle diameter from 1 to 40 μm , more preferably from 1 μm to 30 μm , and most preferably from 1 μm to 20 μm .

In the polymerization process of the present invention, scavengers may be used which serve to protect the supported catalyst from catalyst poisons such as water, oxygen, and polar compounds. These scavengers are generally used in varying amounts depending on the amounts of impurities. Preferred scavengers include the aforementioned organoaluminum compounds of the formula AlR_3 or alumoxanes.

In the present polymerization process, molecular weight control agents can also be used. Examples of such molecular weight control agents include hydrogen, trialkyl aluminum compounds or other known chain transfer agents. A particular benefit of the use of the present supported catalysts is the ability (depending on reaction conditions) to produce narrow molecular weight distribution olefin homopolymers and copolymers.

Having described the invention the following examples are provided as further illustration thereof and are not to be construed as limiting. Unless stated to the contrary all parts and percentages are expressed on a weight basis. The bulk density of the polymers produced was determined according to ASTM 1895. Unless otherwise stated, all manipulations were carried out in an inert atmosphere either in a nitrogen-filled glove box or under nitrogen using Schlenk techniques.

EXAMPLES

The semi-batch polymerization examples which follow were carried out in a 13 liter gas phase reactor having a four inch diameter, thirty inch long fluidization zone and an eight inch diameter, ten inch long velocity reduction zone which are connected by a transition section having tapered walls. Typical operating ranges are 40 to 100°C, 250 to 350 psig (1.7 to 2.4 MPa) total pressure and up to 8 hours reaction time. Ethylene, comonomer, hydrogen and nitrogen enter the bottom of the reactor where they pass through a gas distributor plate. The flow of the gas is 2 to 8 times the minimum particle fluidization velocity [Fluidization Engineering, 2nd Ed., D. Kunii and O. Levenspiel, 1991, Butterworth-Heinemann]. Most of the suspended solids disengage in the velocity reduction zone. The reactant gases exit the top of the velocity reduction zone and pass through a dust filter to remove any fines. The gases then pass through a gas booster pump.

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

The catalyst was prepared and loaded into a catalyst injector in an inert atmosphere glovebox. The injector was removed from the glovebox and inserted into the top of the reactor. The catalyst was then injected and the polymer was usually allowed to form for the desired reaction time. The total system pressure is kept constant during the reaction by regulating the flow of monomer into the reactor. The pressures of ethylene, comonomer and hydrogen reported refer to partial pressures. The polymer is allowed to accumulate in the reactor over the course of the reaction. Polymer is removed from the reactor to a recovery vessel containing an appropriate amount of an antioxidant package by opening a valve located at the bottom of the fluidization zone. The polymer recovery vessels kept at a lower pressure than the reactor. Upon completion of the reaction the reactor was emptied and the polymer powder was collected.

Example 1

Catalyst/support preparation

15 grams of silica (Crosfield ES70, available from Crosfield Company, Inc.) was thermally dehydrated at 500°C for 5 hours in an inert stream of nitrogen. The silica was transferred into an inert atmosphere glovebox where it was treated with triethylaluminum (TEA). The silica was suspended in an amount of dry toluene followed by slow addition of 22.5 mmoles of TEA. The amount of TEA that was added corresponded to a hydroxyl/TEA ratio of 1/1.25 (1.5 mmoles TEA/g silica). The silica was then washed several times with toluene to remove any soluble aluminum containing components that may have resulted during the TEA treatment step.

An aliquot (150 μ L of a 0.01 M solution (1.5 μ mol) of quinuclidine in toluene was added to 0.05 grams of the pretreated silica which was prewetted with approximately 150 μ L of toluene. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethycyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was added to the suspended quinuclidine/silica. An aliquot (37.5 μ L) of a 0.02 M solution (0.75 μ mol) of tris(pentafluorophenyl)borane was added to the suspended metallocene/quinuclidine/silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder.

Polymerization

The catalyst described above was added to a semi-batch gas phase reactor which was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

kPa.) a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 69°C. 45.0 grams of polymer was recovered after 30 minutes reaction time.

Examples 2-12

Following the procedure of Example 1, supported catalysts were prepared at varying ratios of transition metal complex (catalyst), non-ionic Lewis acid activator (cocatalyst) and non-protic Lewis base modifier (quinuclidine) as shown in Table 1 and then employed in the described polymerization procedure for the reaction times indicated to give the yields of polymer indicated. Efficiency is reported as Kg of polymer per gram of supported catalyst.

Example	μmol quinuclidine	μmol catalyst	μmol cocatalyst	time (min)	yield (g)	Eff. Kg/g
1	1.50	0.75	0.75	30	45.0	0.67
2	3.00	0.75	0.75	23.3	27.0	0.40
3	0.50	1.00	1.00	30	25.0	0.37
4	1.00	1.00	1.00	30	24.6	0.37
5	0.75	0.75	0.75	30	20.9	0.31
6	0.50	0.75	0.75	16.4	13.1	0.20
7	0.38	0.75	0.75	30	21.0	0.31
8	2.25	0.75	0.75	8.5	11.3	0.17
9	7.50	0.75	0.75	30	2.4	0.04
10	3.75	0.75	0.75	30	6.8	0.10
11	3.75	0.75	0.75	30	5.1	0.08
12	1.50	0.75	0.75	11	13.3	0.20

Example 13

2 grams of silica (Crosfield ES70, available from Crosfield Company, Inc.) were thermally dehydrated at 500°C for 4 hours in an inert stream of nitrogen. The silica was transferred into an inert atmosphere glovebox where it was treated with triethylaluminum (TEA). The silica was suspended in an amount of dry toluene followed by slow addition of 2.4 mmoles of TEA. The amount of TEA that was added corresponded to a hydroxyl/TEA ratio of 1/1 (1.2 mmoles TEA/g silica). The silica was then washed several times with toluene to remove any residual TEA or alumoxane that may have resulted during the TEA treatment step.

To 10.26 mL (1000 μmol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)-borane was added 1 mL of diethylether. All of the volatiles were removed under

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

vacuum at 25°C. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described above which had already been pretreated with approximately 300 μ l of dry toluene. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of the tris(pentafluorophenyl)borane-diethylether adduct was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder.

Polymerization

The catalyst described above was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40 kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. A 3°C exotherm was measured upon injection of the catalyst. The temperature increased from 75°C to 77°C throughout the course of the 30 minute run. After a total reaction time of 30 minutes, 23.2 grams of polymer were recovered.

Example 14

To 10.26 mL (1.0 mmol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)borane was added 1 mL of pyridine. All of the volatiles were removed under vacuum at 25 °C. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described in example 13 that had already been pretreated with approximately 300 μ l of dry toluene. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of the tris(pentafluorophenyl)borane-pyridine adduct was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder. The catalyst was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40 kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. 2.5 grams of polymer were recovered after 30 minutes.

Example 15

To 10.26 mL (1000 μ mol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)borane was added 1 mL of tetrahydrothiophene. All of the

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

volatiles were removed under vacuum at 25°C. An aliquot (75 µL) of a 0.01 M solution (0.75 µmol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described in example 13 that had already been prewetted with about 300 µl of dry toluene. An aliquot (75 µL) of a 0.01 M solution (0.75 µmol) of the tris(pentafluorophenyl)borane-tetrahydrothiophene product was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder. The catalyst was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40 kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. 13 grams of polymer were recovered after 30 minutes.

Example 16

To 10.26 mL (1.0 mmol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)borane was added 1 mL of quinuclidine. All of the volatiles were removed under vacuum at 25°C. An aliquot (75 µL) of a 0.01 M solution (0.75 µmol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described in example 13 that had already been prewetted with about 300 µl of dry toluene. An aliquot (75 µL) of a 0.01 M solution (0.75 µmol) of the tris(pentafluorophenyl)borane-quinuclidine product was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder. The catalyst was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40 kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. 21 grams of polymer were recovered after 30 minutes.

Example 17

To 10.26 mL (1.0 mmol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)borane was added 1 mL of (1,4-diazobicyclo(2,2,2)-octane) (DABCO). All of the volatiles were removed under vacuum at 25°C. An aliquot (75 µL) of a 0.01 M solution (0.75 µmol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described in Example 13 that had already been prewetted

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

with about 300 μ l of dry toluene. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of the tris(pentafluorophenyl)borane-DABCO product was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder. The catalyst was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40 kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. A 7°C exotherm occurred upon injection of the catalyst. After 4 minutes reaction time, 9 grams of polymer were recovered.

Example 18

To 10.26 mL (1.0 mmol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)borane was added 1 mL of 1-methylpyrrolidine. All of the volatiles were removed under vacuum at 25°C. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described in example 13 that had already been prewetted with about 300 μ l of dry toluene. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of the tris(pentafluorophenyl)borane 1-methylpyrrolidine product was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder. The catalyst was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40 kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. After 30 minutes reaction time, 6 grams of polymer were recovered.

Example 19

To 10.26 mL (1.0 mmol) of a 0.0975 M solution of tris(pentafluorophenyl)borane was added 1 mL of 1-methylpiperidine. All of the volatiles were removed under vacuum at 25°C. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of (t-butylamido)dimethyl(tetramethylcyclopentadienyl)titanium (II) 1,3-pentadiene in toluene was then added to 0.0375 grams of the pretreated silica described in Example 13 that had already been prewetted with about 300 μ l of dry toluene. An aliquot (75 μ L) of a 0.01 M solution (0.75 μ mol) of the tris(pentafluorophenyl)borane-1-methylpiperidine was then added to the suspended silica. The volatiles were removed to give a free-flowing powder. The catalyst was added to a semi-batch gas phase reactor that was under an ethylene pressure of 240 psig (1.7 Pa), a 1-butene pressure of 5.4 psig (40

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

kPa), a hydrogen pressure of 1.3 psig (10 kPa) and a nitrogen pressure of 53 psig (370 kPa). The catalyst was injected at a reactor temperature of 72°C. After 30 minutes reaction time, 24 grams of polymer were recovered.

Claims:

1. A supported catalyst composition comprising: 1) a support, 2) one or more transition metal complexes, 3) one or more, non-ionic Lewis acid activators, and 4) one or more non-protic Lewis base modifiers.

2. The supported catalyst composition of Claim 1 wherein: the transition metal complex comprises a Group 3-10 or Lanthanide metal and one or more organic ligand groups;

the non-ionic Lewis acid activator corresponds to the formula:



wherein M^1 is boron or aluminum;

K is an anionic ligand group; and

n and k are chosen to provide charge balance; and

the non-protic Lewis base modifier has the formula R_wA where A is a heteroatom selected from nitrogen, phosphorus, oxygen or sulfur and w is 2 for oxygen and sulfur and 3 for nitrogen and phosphorus, and R is a linear, branched or cyclic hydrocarbyl radical of 1 to 20 carbon atoms, and optionally two R groups together may form a divalent derivative thereof.

3. The supported catalyst composition of Claim 2 wherein the non-protic Lewis base modifier and the non-ionic Lewis acid activator are combined in a separate step and combined with the remainder of the catalyst components as a separate product.

4. The supported catalyst composition of Claim 2, wherein the support is a thermally dehydrated inorganic oxide material and at least a portion of the hydroxyl groups have been functionalized by means of a functionalizing agent, such as to yield a level of non-functionalized hydroxyl groups of from 0.0001 -1.0 mmol/g of the inorganic oxide material, as determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

5. The supported catalyst composition of Claim 4 wherein the inorganic oxide support is silica that has been functionalized by reaction with an aluminum trialkyl.
6. The supported catalyst composition of any of Claims 1-5, wherein the non-ionic Lewis acid activator is tris(pentafluorophenyl)boron or tris(pentafluorophenyl)aluminum.
7. The supported catalyst composition of Claims 1-5 wherein the non-protic Lewis base modifier is a tri-substituted amine or phosphine.
8. The supported catalyst of Claim 7 wherein the non-protic Lewis base modifier is a trialkyl amine.
9. The supported catalyst composition of Claims 1-6 wherein the non-protic Lewis base modifier is a cyclic compound containing a nitrogen, oxygen or sulfur atom.
10. The supported catalyst composition of Claims 1-6 wherein the non-protic Lewis base modifier is diethylether, diisopropylether, triethylamine, diethylphenylamine, triphenylphosphine, quinuclidine, methyl pyrrolidine, methyl piperidine, tetrahydrofuran, tetrahydrothiophene or pyridine.
11. The supported catalyst system of any of Claims 1-10, wherein the transition metal compound contains at least one π -bonded anionic ligand group and a Group 4 metal.
12. The supported catalyst system of Claim 11, wherein each π -bonded anionic ligand group is independently selected from the group consisting of cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl, tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl, octahydrofluorenyl, pentadienyl, cyclohexadienyl, dihydroanthracenyl, hexahydroanthracenyl, and decahydroanthracenyl groups, and C₁₋₁₀ hydrocarbyl-substituted derivatives thereof.
13. A method for manufacturing a supported catalyst composition according to Claim 1, comprising the steps of combining the support, one or more transition metal complexes, one or more non-ionic Lewis acid activators, and one or more non-protic Lewis base modifiers, all as previously defined in Claim 1, said combination being made in any order.
14. The method of Claim 13, wherein the one or more non-ionic Lewis acid activators and one or more non-protic Lewis base modifiers are combined prior to addition of the remaining components.
15. An addition polymerization process comprising contacting one or more addition polymerizable monomers with the supported catalyst composition of any of Claims 1-12 under addition polymerization conditions.

WO 02/26842

PCT/GB01/03751

16. An addition polymerization process comprising contacting one or more addition polymerizable monomers with the supported catalyst composition preparable by any of the methods of Claim 13 or 14 under addition polymerization conditions.
17. The addition polymerization process of Claim 15 carried out under slurry or gas phase polymerization conditions.
18. The addition polymerization process of Claim 16 carried out under slurry or gas phase polymerization conditions.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 01/03751
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/00 C08F4/643 C08F2/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 04319 A (WALZER JOHN FLEXER JR ; EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 15 February 1996 (1996-02-15) page 4, line 20 - line 25 page 18 -page 28; examples 1-22	1-18
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1 August 1996 (1996-08-01) page 10, line 18 - line 30 page 24 -page 25; examples 3,6	1-18
X	WO 00 35973 A (ERKER GERHARD ;KEHR GERALD (DE); TARGOR GMBH (DE); KRATZER ROLAND) 22 June 2000 (2000-06-22) page 94; example 8	1-4, 6, 7, 9,11-16
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 January 2002		Date of mailing of the international search report 11/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5810 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Application No. PCT/GB 01/03751
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 174 620 A (BASF AG) 19 March 1986 (1986-03-19) page 13 -page 15	1,9,10, 13-18
X	EP 0 174 621 A (BASF AG) 19 March 1986 (1986-03-19) page 13 -page 15	1,9,10, 13-18
X	CHIEN, JAMES C. W. ET AL: "Magnesium chloride supported high-mileage catalysts for olefin polymerization" POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (1983), 24(1), 109 , XP001058378 the whole document	1,9,10, 13-18
X	DE 199 03 306 A (TARGOR GMBH) 3 August 2000 (2000-08-03) page 17 -page 19; examples 1-6	1,2,4, 11,13, 15-18
A	WO 99 64476 A (UNIVATION TECH LLC) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application page 10, line 33 -page 11, line 5 page 21 -page 23	1-18
P,X	WO 01 36499 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 25 May 2001 (2001-05-25) page 20; example 1	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

Internet: Application No
PCT/GB 01/03751

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9604319	A	15-02-1996	US 5643847 A 01-07-1997
			AT 208404 T 15-11-2001
			AU 687231 B2 19-02-1998
			AU 3204695 A 04-03-1996
			BR 9508487 A 30-12-1997
			CA 2195879 A1 15-02-1996
			CN 1157623 A 20-08-1997
			CZ 9700285 A3 16-07-1997
			DE 69523764 D1 13-12-2001
			EP 0775164 A1 28-05-1997
			JP 10503798 T 07-04-1998
			JP 3121838 B2 09-01-2001
			NO 970409 A 19-03-1997
			PL 318432 A1 09-06-1997
			WO 9604319 A1 15-02-1996
			US 6143686 A 07-11-2000
US 5972823 A 26-10-1999			
WO 9623005	A	01-08-1996	US 5939347 A 17-08-1999
			AU 4701796 A 14-08-1996
			EP 0805824 A1 12-11-1997
			WO 9623005 A1 01-08-1996
			ZA 9602323 A 17-04-1997
WO 0035973	A	22-06-2000	DE 19857377 A1 15-06-2000
			DE 19903306 A1 03-08-2000
			WO 0035973 A1 22-06-2000
			EP 1054914 A1 29-11-2000
			BR 0004493 A 19-12-2000
			WO 0044799 A1 03-08-2000
			WO 0020466 A1 13-04-2000
EP 1082363 A1 14-03-2001			
EP 0174620	A	19-03-1986	DE 3433471 A1 20-03-1986
			AT 42960 T 15-05-1989
			DE 3570082 D1 15-06-1989
			EP 0174620 A2 19-03-1986
EP 0174621	A	19-03-1986	DE 3433469 A1 20-03-1986
			AT 42755 T 15-05-1989
			DE 3569935 D1 08-06-1989
			EP 0174621 A2 19-03-1986
DE 19903306	A	03-08-2000	DE 19903306 A1 03-08-2000
			BR 0004493 A 19-12-2000
			WO 0044799 A1 03-08-2000
			WO 0020466 A1 13-04-2000
			WO 0035973 A1 22-06-2000
			EP 1082363 A1 14-03-2001
			EP 1054914 A1 29-11-2000
WO 9964476	A	16-12-1999	AU 4333399 A 30-12-1999
			BR 9911158 A 03-04-2001
			EP 1090045 A1 11-04-2001
			WO 9964476 A1 16-12-1999
			US 6211312 B1 03-04-2001
WO 0136499	A	25-05-2001	WO 0136499 A1 25-05-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ピール, ケビン, ポール

アメリカ合衆国、ミシガン 48611、オーバーン、エイト マイル ロード 4636

(72)発明者 ウィルソン, デビッド, リチャード

アメリカ合衆国、ミシガン 48640、ミッドランド、ウェスト スチュアート ロード 1220

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AD01 AD05 AD06 AD19
BA00B BA01A BB00A BB01B BC12B BC15B BC20B BC28B CA28C CB27C
CB47C CB63C CB72C CB73C CB74C CB85C CB87C EB02 EB05 EC02
FA02 FA04